MÉCANIQUE ONDULATOIRE

ET

CHIMIE

DEUX CONFÉRENCES

faites à la Faculté des Sciences de Toulouse
le 26 Février et le 5 Mars 1947.

I. LES PREMIERS RÉSULTATS : LES CONCEPTIONS
DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE
RELATIVES A L'ATOME ET A LA LIAISON CHIMIQUE

PAR

F. GALLAIS
Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

II. LA MÉSOMÉRIE ET SES APPLICATIONS

PAR

R. DAUDEL
Secrétaire général du Centre de Chimie théorique de France.

PRÉFACE DE G. DUPOUY
Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.

TOULOUSE
ÉDOUARD PRIVAT
LIBRAIRE-ÉDITEUR
14, Rue des Arts, 14.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS
LIBRAIRIE ÉDITEUR
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1947

MÉCANIQUE ONDULATOIRE

ET

CHIMIE

DEUX CONFÉRENCES
faites à la Faculté des Sciences de Toulouse
le 26 Février et le 5 Mars 1947.

I. LES PREMIERS RÉSULTATS : LES CONCEPTIONS DE LA MÉCANIQUE ONDULATOIRE RELATIVES A L'ATOME ET A LA LIAISON CHIMIQUE

PAR

F. GALLAIS
Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

II. LA MÉSOMÉRIE ET SES APPLICATIONS

PAR

R. DAUDEL
Secrétaire général du Centre de Chimie théorique de France.

PRÉFACE DE G. DUPOUY
Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.

TOULOUSE
ÉDOUARD PRIVAT
LIBRAIRE-ÉDITEUR
14, Rue des Arts, 14.

PARIS
GAUTHIER-VILLARS
LIBRAIRIE ÉDITEUR
55, Quai des Grands-Augustins, 55

1947

PRÉFACE

En 1946, nous avons organisé à la Faculté des Sciences de Toulouse, une série de conférences connues désormais sous le nom des « Mercredis de la Faculté des Sciences ».

Nous pensons que le rôle traditionnel de nos établissements d'Enseignement Supérieur est de faire connaître et de diffuser les dernières acquisitions du savoir humain.

C'est pourquoi ces causeries ont porté sur des sujets très divers, allant des Mathématiques à la Biologie, en passant par la Physique, la Chimie, etc.

Naturellement les Professeurs de la Faculté des Sciences ont collaboré pour une large part à nos « Mercredis ». Mais nous avons également fait appel à des Professeurs des autres Universités françaises, à des chercheurs du cadre du Centre National de la Recherche Scientifique et à des savants étrangers. Nous sommes à tous redevables du succès de ces manifestations et nous leur adressons ici nos chaleureux remerciements.

Des auditoires nombreux et fidèles, ont suivi ces conférences avec un intérêt sans cesse grandissant. Cela prouve, qu'en dépit des dures préoccupations matérielles de notre époque, la prééminence des choses de l'esprit est toujours une réalité et nous devons en être satisfaits.

MM. F. Gallais, Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse, et R. Daudel, Secrétaire général du Centre de Chimie théorique de France ont uni leurs efforts pour nous exposer de façon substantielle une question d'actualité. Leurs deux conférences ont été groupées sous le titre général : « Mécanique Ondulatoire et Chimie ».

On sait que pour connaître de façon de plus en plus intime les édifices moléculaires, les chimistes font chaque

jour davantage appel aux techniques mises au point par les physiciens.

Il est à peine besoin de souligner les services rendus dans ce domaine, par la polarimétrie, la spectroscopie, les rayons X, l'analyse électronique, la mesure des moments électriques et magnétiques des molécules, etc.

Voici qu'un nouveau stade semble franchi, grâce à la mécanique ondulatoire.

MM. F. Gallais et R. Daudel, dans un exposé dont il faut louer la clarté et la concision, ont su mettre à la portée de tous cette notion nouvelle de la mésomérie, appelée à faire accomplir un progrès décisif dans la connaissance de la structure des composés chimiques.

Et comment ne pas être vivement impressionné, si l'on songe que l'on peut déjà parler des propriétés physiologiques des molécules.

En utilisant les données de la mécanique ondulatoire, il semble, en ce moment, possible d'aborder l'étude des problèmes biologiques, particulièrement ceux qui ont trait à l'architecture des molécules cancérigènes.

Ceci nous permet d'apercevoir, sous un jour nouveau, toute la fécondité de l'œuvre de M. Louis de Broglie, le génial fondateur de la Mécanique ondulatoire, à qui nous devons, une fois de plus, rendre un éclatant hommage.

En terminant, nous remercions MM. F. Gallais et R. Daudel d'avoir bien voulu exposer à leur auditoire toulousain ces questions d'un si grand intérêt. Souhaitons que la publication de leurs conférences donne encore à celles-ci une plus large audience, auprès de ceux qui n'ont pas eu le plaisir de les écouter.

G. Dupouy,

Doyen de la Faculté des Sciences de Toulouse.

MÉCANIQUE ONDULATOIRE ET CHIMIE

I. Les premiers résultats :
Les conceptions de la mécanique ondulatoire relatives à l'atome et à la liaison chimique

PAR

FERNAND GALLAIS

Professeur à la Faculté des Sciences de Toulouse.

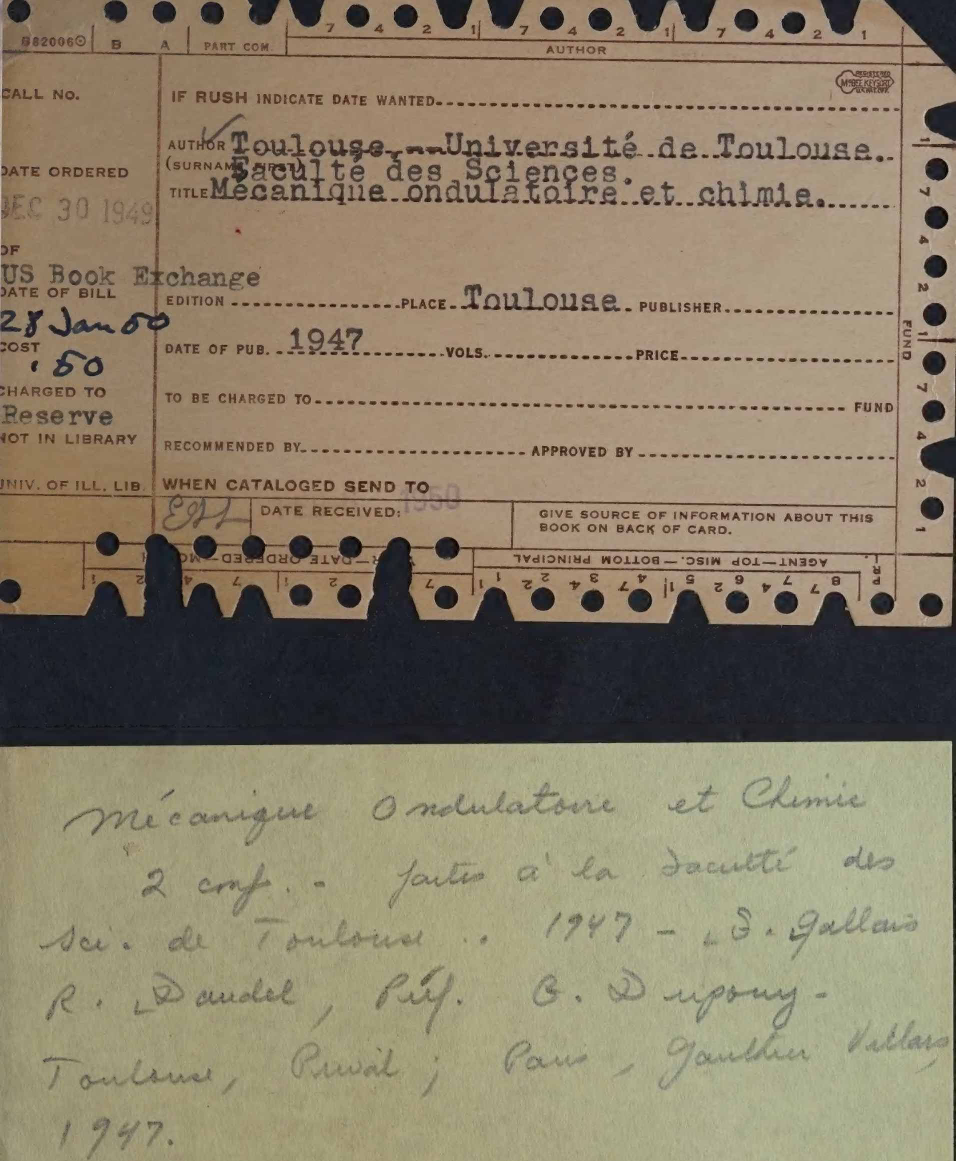
INTRODUCTION

LA CHIMIE ELECTRONIQUE, FORME MODERNE DE LA THEORIE ATOMIQUE

Mécanique ondulatoire et chimie! L'idée même d'associer ces deux disciplines peut paraître surprenante à certains, tant parmi les mathématiciens que parmi les chimistes et particulièrement à ceux des chimistes qui s'attachent plus à la partie expérimentale de leur science qu'à sa partie théorique.

Et cependant, en faisant appel aux idées et aux méthodes de la mécanique ondulatoire, la chimie théorique est devenue un magnifique instrument d'explication et de prévision pour la chimie descriptive qui a cessé, grâce à elle, d'être une longue suite de recettes, souvent impossibles à comprendre, toujours difficiles à retenir.

La chimie théorique a pris naissance lorsque la théorie atomique s'est imposée peu à peu au cours du XIXe siècle ;



CALL No.

IF RUSH INDICATE DATE WANTED

AUTHOR (SURNAME FIRST) Toulouse. Université de Toulouse. Faculté des Sciences.

TITLE Mécanique ondulatoire et chimie.

DATE ORDERED DEC 30 1949

OF US Book Exchange

DATE OF BILL 28 Jan 50

COST .50

CHARGED TO Reserve

NOT IN LIBRARY

EDITION — PLACE Toulouse PUBLISHER

DATE OF PUB. 1947 VOLS. PRICE

TO BE CHARGED TO — FUND

RECOMMENDED BY — APPROVED BY

UNIV. OF ILL. LIB. WHEN CATALOGED SEND TO EHL

DATE RECEIVED: 1950

GIVE SOURCE OF INFORMATION ABOUT THIS BOOK ON BACK OF CARD.

Mécanique Ondulatoire et Chimie

2 conf. - faites à la Faculté des Sci. de Toulouse. 1947 - S. Gallais R. Daudel, Prof. O. Dupouy-Toulouse, Privat; Paris, Gauthier Villars 1947.

62 p.

elle connaît depuis une trentaine d'années un développement considérable, grâce à l'introduction en chimie d'un des corpuscules découverts par les physiciens, l'électron.

A ce développement, il faut bien l'avouer, les chimistes français n'ont pendant longtemps pris, pour ainsi dire, aucune part. Peut-être faut-il voir là une conséquence de l'éclat que Le Chatelier et son école surent donner à la thermodynamique chimique. On a certainement opposé, bien à tort du reste, la sûreté des résultats obtenus par son aide au caractère hypothétique de la théorie atomique.

Cette méfiance devrait disparaître aujourd'hui puisque justement la mécanique ondulatoire apporte à l'atomisme avec une base mathématique la rigueur et le caractère de certitude qui pouvaient lui manquer.

L'électron n'est qu'un des constituants des atomes, mais pour le chimiste c'est leur constituant essentiel parce que c'est lui qui se rencontre à leur périphérie et qu'il est bien évident que les atomes ne peuvent entrer en contact et par conséquent en réaction que par leur surface. Une immense moisson de résultats qualitatifs a pu être obtenue depuis 1916 grâce à la théorie électronique de la valence, cette théorie qui met les aptitudes réactionnelles d'un atome en rapport avec sa structure électronique. Et lorsque, après avoir constaté l'impossibilité où l'on se trouvait d'assujettir les corpuscules aux lois de la mécaniquec lassique, on eut crée pour eux les mécaniques quantiques, et en dernier lieu la mécanique ondulatoire il devint possible d'envisager en chimie des résultats quantitatifs.

C'est cette évolution passionnante de la chimie théorique que nous voudrions essayer de retracer brièvement dans ses grandes lignes. Nous y parviendrons en examinant tout d'abord ce que l'on peut déjà appeler la théorie électronique classique, puis l'apport dans ce domaine de la mécanique ondulatoire.

*
**

I. — L'ATOME ET LA MECANIQUE ONDULATOIRE

a) *Rappel du schéma planétaire de Bohr.* — Chacun sait aujourd'hui que l'électron est constitué par la charge électrique négative élémentaire, qu'il forme un grain d'électricité à l'état pur dépourvu de support matériel — car ce que l'on nomme sa masse n'est probablement qu'un coefficient d'inertie d'origine purement électromagnétique qui se manifeste lorsque l'électron est en mouvement dans un champ de forces électrique ou magnétique.

.Chacun connaît également le modèle atomique planétaire proposé par le savant danois Nils Bohr, en 1913, modèle, dans lequel des électrons gravitent suivant les lois de Képler, sur des orbites circulaires ou elliptiques, autour d'un noyau dans lequel se trouve concentrée toute la charge positive. La comparaison entre l'infiniment petit et l'infiniment grand est devenue classique à ce point de vue; elle n'est cependant pas entièrement justifiée car l'analogie entre système atomique et système planétaire n'est pas complète : non seulement les forces ne sont pas de même nature dans les deux cas, mais surtout le système atomique relève d'une mécanique qui lui est propre, d'une mécanique quantique essentiellement différente de celle qui régit les mouvements des astres dans l'espace.

Pour assurer la stabilité et la permanence de son modèle atomique, Bohr a dû, en effet, apporter des modifications essentielles au schéma initial dû à Jean Perrin et que celui-ci avait proposé dès 1901. Parmi toutes les orbites képlériennes Bohr a distingué une suite discontinue de trajectoires qui sont stables parce que l'électron peut les décrire sans engendrer dans l'éther environnant l'onde électromagnétique dont l'électrodynamique classique exigerait la formation.

Sur ces orbites privilégiées, dites « stationnaires », l'électron conserve une énergie cinétique et une énergie potentielle constantes. Ces orbites correspondent donc

pour l'électron à une suite également discontinue d'états énergétiques, les orbites les plus stables étant les plus rapprochées du noyau. On les caractérisera par un paramètre qui ne peut prendre qu'une série de valeurs, celles de la suite des nombres entiers. C'est le propre d'un nombre quantique ; on qualifie celui-ci de nombre quantique principal et on le désigne par la lettre n. C'est, si on le veut, le numéro d'ordre des orbites, compté à partir du centre ; on montre d'ailleurs que le rayon de ces orbites stationnaires varie comme la suite des carrés n^2. Pour achever de définir chaque trajectoire, on a été amené ensuite à indiquer quelle est son ellipticité ; si l'atome se trouve placé dans un champ magnétique il faut préciser en outre quelle est l'orientation de la trajectoire par rapport à celui-ci. L'ellipticité et l'orientation de l'orbite ne peuvent, pas plus que son rayon, être quelconques : ce sont des grandeurs quantifiées qui ne peuvent prendre qu'un petit nombre de valeurs entières. A l'ellipticité correspond un nombre quantique dit secondaire ou azimutal l, à l'orientation dans l'espace correspond un nombre quantique dit magnétique, m.

Enfin l'électron est animé sur lui-même d'un mouvement de rotation qui s'ajoute à celui qu'il possède sur sa trajectoire, et un quatrième et dernier nombre quantique, le nombre quantique de spin, s, vient fixer le sens, dextrorsum ou sinistrorsum de cette rotation.

Peu à peu, et de proche en proche on est parvenu à préciser sur cette base la structure des 92 atomes existant dans la nature, du premier d'entre eux l'hydrogène, au dernier l'uranium. C'est-à-dire que pour chacun des Z électrons externes que possède l'élément dont le numéro d'ordre dans la classification naturelle est Z on a pu fixer la valeur des 4 nombres quantiques n, l, m, et s. A l'aide surtout des renseignements apportés par la spectroscopie on a été amené à reconnaître l'existence dans les atomes de groupements d'électrons qui se constituent progressivement de façon en général définitive. Les électrons

ayant le même nombre quantique principal *n* et se trouvant à la même distance du noyau forment ce que l'on appelle une *couche*; à l'intérieur de celle-ci on distingue des sous-couches groupant tous les électrons qui ont en outre le même nombre quantique secondaire, *l*.

Les figures ci-dessous (1 à 4) offrent quelques exemples de systèmes planétaires atomiques : l'hydrogène avec son électron unique sur l'orbite de rang 1 ou K; le carbone avec 2 électrons sur cette couche K et 2 électrons sur la couche numéro 2 ou L, le chlore avec 2 électrons sur la couche K, 8 sur la couche L, et 7 sur la couche 3 ou M, le calcium enfin dont la couche M comporte 8 électrons et qui en possède en outre 2 sur la couche suivante n = 4 ou N. Déjà pour cet élément, on le voit, bien qu'il ne vienne qu'au vingtième rang dans la classification, l'encombrement du schéma de Bohr est considérable, aussi se contente-t-on toujours dans la pratique de représenter les structures atomiques en indiquant sur une même ligne le nombre des électrons qui appartiennent à chaque état de chaque couche soit, pour le calcium :

✤	(2) ;	(2),	(6) ;	(2),	(6) ;	(2)
noyau;	K	L		M		N

b) *Evolution du schéma de Bohr sous l'influence de la mécanique ondulatoire.* — Les choses en étaient là lorsque l'apparition dans la science de la mécanique ondulatoire en 1924, parut un instant tout remettre en question.

Laissons au fondateur de cette mécanique de l'infiniment petit, à Louis de Broglie, le soin de la définir lui-même.

« Le postulat fondamental de la mécanique ondulatoire, écrit M. L. de Broglie, est qu'à toute particule indépendante de matière ou de rayonnement doit être associée la propagation d'une onde, l'intensité de l'onde représentant en chaque point et à chaque instant la *probabilité* pour que la particule associée révèle sa présence en ce point à cet instant. Pour bien comprendre la signification de tout ceci il semble bien qu'il faille regarder l'onde associée

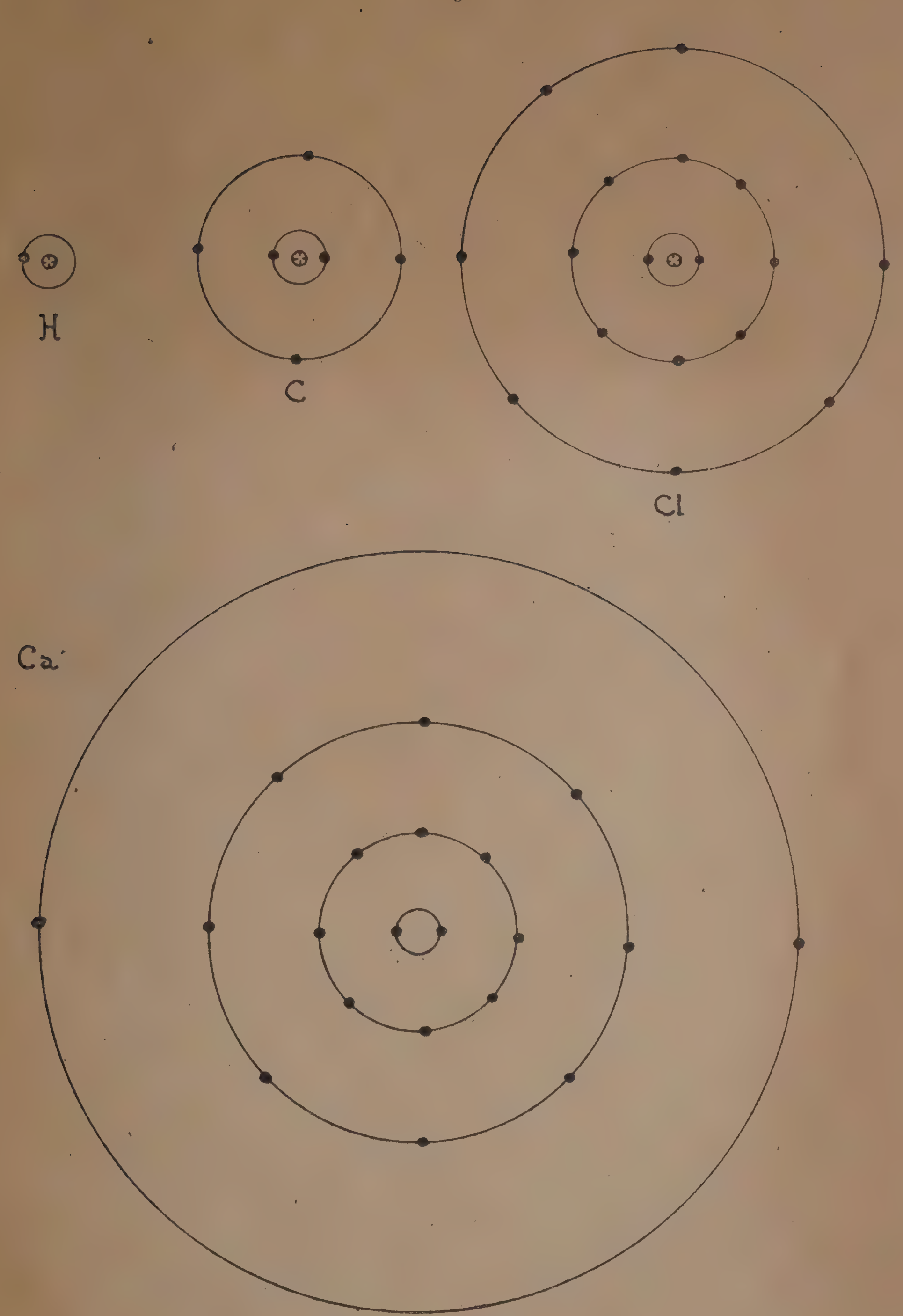


Fig. 1 à 4.

aux mouvements des particules comme une sorte d'artifice de calcul qui permet de prévoir leurs mouvements comme le faisaient les principes classiques de la mécanique qu'elle remplace, mais avec la différence profonde que la prévision est ici essentiellement *statistique* ».

Il sortirait du cadre que nous nous sommes tracé d'analyser la signification et la portée si importantes qu'elles puissent être de la mécanique ondulatoire. Contentons-nous de rappeler que, d'une part, elle a réalisé une synthèse harmonieuse entre les aspects jusque-là inconciliables du rayonnement, l'aspect ondulatoire apparent dans tous les phénomènes qui résultent de la propagation du rayonnement, l'aspect corpusculaire, apparent dans tous les phénomènes qui mettent en cause l'énergie qu'il transporte, et que, d'autre part, en nous révélant l'existenec des ondes qui accompagnent les électrons la mécanique ondulatoire nous a dotés d'une arme expérimentale nouvelle et très puissante. Nul n'ignore certainement l'intérêt que présentent ces ondes dans la ville qui a vu naître le premier microscope électronique (à lentilles magnétiques) construit en France. Il est un point cependant sur lequel nous devons insister : on n'aura pas manqué d'être frappé par l'emploi que fait M. Louis de Broglie des mots « probabilité » et « prévision statistique » ; la mécanique ondulatoire introduit en effet un *principe d'indétermination* dû à Heisenberg. Selon ce principe, dont M. Le Doyen Dupouy sonlignait ici même il y a un an l'intérêt philosophique, il est impossible de connaître *à la fois* avec certitude la position dans l'espace et la vitesse d'une particule. On ne parle plus des coordonnées d'un électron mais de la probabilité pour que celui-ci se trouve à un instant donné dans un élément de volume déterminé.

Aux ondes de de Broglie se rattache une équation générale, l'équation d'onde de Schrödinger, qui joue ici le rôle que remplit pour les ondes électromagnétiques l'équation de propagation de Maxwell.

A tout électron et plus généralement à tout système

corpusculaire correspond une solution de cette équation, la fonction d'onde propre au système, ψ et le carré du module de cette fonction ψ^2 mesure la probabilité qu'ont les particules de se trouver à un instant donné aux points géométriques définis par les valeurs des coordonnées.

Une telle conception est bien éloignée du modèle atomique géométrique de Bohr et celui-ci serait même frappé de caducité si les résultats obtenus par les voies de la mécanique ondulatoire ne rejoignaient pratiquement dans ce domaine les données antérieures.

Voici en effet ce que devient par exemple l'atome de calcium dans le cadre de la nouvelle discipline ; on considère à l'origine que le noyau est entouré d'un nuage ou d'un cortège électronique indéfini et l'on cherche à en établir la distribution. C'est-à-dire que l'on cherche à déterminer la probabilité de densité électronique dans telle ou telle région de l'atome. La figure suivante (*fig.* 5) traduit les résultats obtenus pour l'atome de calcium de la fluorine F_2Ca; on a porté en abcisse les distances r comptées en Å à partir du noyau et en ordonnée le nombre d'électrons que renfermerait, à la distance r une couche sphérique de 1 Å d'épaisseur. On voit que la courbe présente 3 maxima fort nets correspondant aux

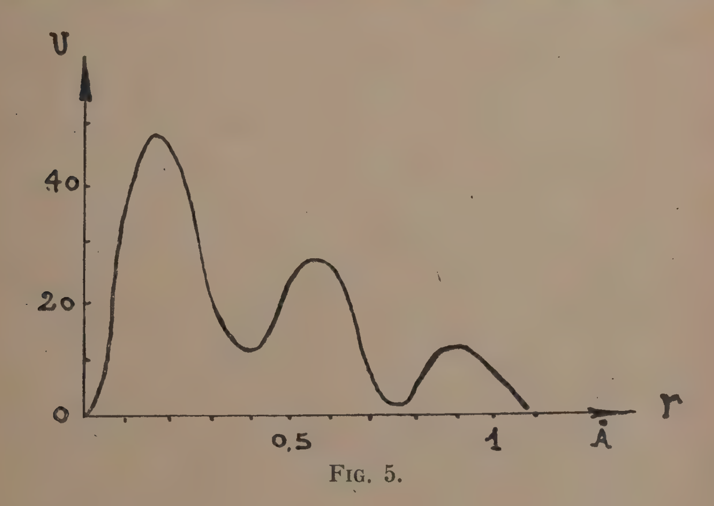


FIG. 5.

couches K, L, M d'électrons que comporte le modèle de Bohr de l'atome de calcium ; d'autre part si l'on calcule par intégration le nombre total d'électrons qu'indique la courbe on le trouve égal à 18. Les 2 derniers électrons, formant la couche N, ont disparu parce que nous avons affaire ici, non à l'atome neutre Ca mais à l'ion positif Ca^{2+}.

En réalité la mécanique ondulatoire loin d'infirmer les résultats antérieurs en apporte souvent la justification. Ainsi elle fait apparaître la quantification comme une conséquence mathématique de la théorie. L'analyse montre en effet que l'équation d'onde n'admet de solutions que si l'énergie du système possède l'une des valeurs d'une suite déterminée, mais essentiellement discontinue. Les divers nombres quantiques en perdant leur signification géométrique reprennent donc une signification énergétique ; ils caractériseront désormais des niveaux et des sous-niveaux d'énergie.

Conservant le terme de *couche* pour désigner l'ensemble des électrons ayant le même nombre quantique principal, on dit que ceux qui ont le même nombre quantique secondaire sont dans le même *état*, et que ceux qui ont le même nombre quantique magnétique occupent une même *case*. Un principe d'exclusion, le principe de Pauli qui s'oppose à ce que 2 électrons d'un même atome aient à la fois leurs 4 nombres quantiques identiques, vient limiter le nombre d'électrons qui peuvent coexister dans une même case, un même état, une même couche.

Dans chaque case ne peuvent se loger que 2 électrons au maximum, qui doivent d'ailleurs avoir leurs nombres quantiques de spin opposés ; les états successifs étant désignés par les lettres *s, p, d, f,* le nombre de cases qu'ils comportent est égal à 1, 3, 5, 7, respectivement. Sur une couche de nombre quantique principal n, ne peuvent finalement exister que n^2 cases ou $2n^2$ électrons. On retrouve par l''application du principe de Pauli les structures électroniques établies antérieurement mais

elles perdent désormais leur caractère empirique et arbitraire. Les électrons étant symbolisés par des flèches dont le sens indique le signe du nombre de spin, et les cases quantiques par des rectangles, l'atome de calcium se représente de la façon suivante :

$1s^2$; $2s^2$, $2p^6$; $3s^2$, $3p^6$; $4s^2$

Fig. 5 *bis*

Lorsque cela est nécessaire on peut disposer les états successifs au niveau d'énergie qui est le leur à l'intérieur de l'atome. C'est ce qui a été fait sur la figure 6, toujours pour le calcium ; l'échelle des niveaux d'énergie est ici verticale et son origine se trouve au niveau 1*s*.

Tous les électrons du calcium se trouvent associés à raison d'un groupe de 2 par case quantique; on dit de tels électrons qu'ils sont appariés, ou qu'ils forment des couples. Il n'en est pas toujours ainsi et il arrive souvent qu'une case soit habitée par un seul électron. Les électrons qui sont dans ce cas et que l'on

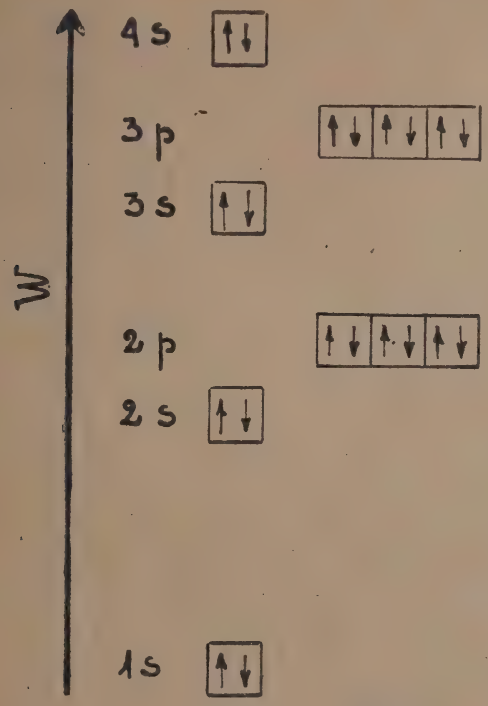


Fig. 6.

qualifie de *célibataires* offrent, nous le verrons, un intérêt tout particulier pour le chimiste.

II. — LA LIAISON CHIMIQUE ET LA MECANIQUE ONDULATOIRE

a) *Rappel de la théorie électronique « classique » de la valence : électrovalence et covalence.* — Connaissant la structure électronique des atomes nous pouvons maintenant examiner de quel usage elle est pour le chimiste. Sous sa forme classique déjà la théorie électronique de la valence établissait un rapport direct entre cette structure et la nature et le nombre des degrés de valence qu'un atome peut présenter.

L'expérience la plus banale nous amène à diviser la masse des combinaisons chimiques en 2 grandes classes : celle des électrolytes qui, fondus ou en solution dans l'eau, conduisent le courant électrique, et celle des non électrolytes qui, dans les mêmes conditions, ne le conduisent pas. Dans les premières, les atomes se trouvent sous forme d'ions, c'est-à-dire qu'ils sont porteurs de charges électriques positives ou négatives, et leur union pour donner une combinaison s'explique immédiatement par l'attraction électrostatique qui s'exerce entre eux. La force qui provoque la liaison chimique est ici une force de Coulomb, comme le pensait déjà Berzélius il y a plus d'un siècle. Un très grand nombre des corps dont s'occupe la chimie minérale et spécialement tous les sels sont dans ce cas. Dans le fluorure de calcium, nous l'avons vu, l'atome Ca a pris la forme d'un ion porteur de 2 charges positives ; on dit que son électrovalence positive est égale à 2. Les atomes de fluor au contraire y sont porteurs chacun d'une charge négative ; on dit que leur électrovalence négative est égale à 1.

Il est légitime de penser que les électrons gagnés par les 2 atomes de fluor sont ceux qu'a perdu l'atome de calcium, c'est-à-dire ses 2 électrons les plus superficiels, ses 2 élec-

trons *4s*. L'électrovalence s'interprète donc très facilement par un transfert d'électrons entre atomes. En outre l'atome Ca en perdant 2 électrons a repris la configuration électronique externe du gaz rare qui le précède de 2 rangs dans la classification naturelle, l'argon, tandis que le fluor en gagnant un électron a atteint la configuration du néon qui le suit immédiatement. On s'explique ainsi pourquoi l'électrovalence du calcium est égale à 2, et celle du fluor à 1, on s'explique aussi pourquoi le calcium donne un ion positif et le fluor un ion négatif. Ces conclusions peuvent être généralisées et, connaissant la place d'un élément par rapport aux 2 gaz rares qui l'encadrent, il devient facile de prévoir le signe et la valeur de son électrovalence.

Le mécanisme par lequel 2 atomes s'unissent par un lien qui ne se rompt plus dans l'eau, qui n'est pas ionisable, est d'une interprétation déjà plus subtile. Tandis que Kossel expliquait l'électrovalence comme nous venons de le voir, Lewis à la même époque, c'est-à-dire en 1916, expliquait de la façon suivante la formation des liens de cette nature qu'il appelait des liens de covalence.

Il n'y a plus dans ce cas transfert d'électrons d'un atome à l'autre, mais mise en commun de ceux-ci. L'atome A qui s'unit à l'atome B lui prête un de ses électrons et reçoit en échange, également à titre de prêt, un électron de celui-ci.

Les 2 électrons intéressés appartiennent dès lors à la fois à la couche externe de l'atome A et à celle de l'atome B. Supposons par exemple qu'il s'agisse de la formation d'une molécule de chlore, chaque atome de chlore possède à l'origine 7 électrons sur sa couche la plus externe, sur sa couche de nombre quantique principal le plus élevé. La molécule Cl_2 une fois constituée, chaque atome de chlore possède sur cette couche 8 électrons, il a atteint ainsi la structure du gaz rare voisin, l'argon. Ainsi la formation d'un lien de covalence paraît guidée par la

même tendance que la formation d'un lien d'électrovalence, la tendance à prendre la configuration d'un gaz rare.

La structure électronique des gaz rares devant représenter une configuration exceptionnellement stable puisque ces éléments n'ont aucune affinité chimique et ne peuvent contracter aucune combinaison, cette explication apparaît très satisfaisante pour l'esprit.

Notons que ce mécanisme amène toujours les atomes à la configuration du gaz rare qui les suit et nous aurons en principe le moyen ici encore de prévoir le nombre de liens de covalence qu'un atome quelconque peut former; σ étant le nombre de ses électrons externes et sa tendance étant de s'entourer d'une couche électronique de 8, cet atome pourra former $8-\sigma$ liens de covalence.

La théorie électronique de la valence était parvenue, on le voit, dès ses débuts à des résultats fort intéressants, mais c'était pour une part, au prix d'une hypothèse hardie et originale qui ne se justifiait que par son succès.

Il appartenait à la mécanique ondulatoire de donner à cette hypothèse la base mathématique qui lui manquait et par la suite de la développer considérablement.



b) *L'apport de la mécanique ondulatoire :*

1. — La nature du doublet électronique de liaison ; l'énergie d'échange, la valence de spin. — Comment comprendre, en effet, du point de vue physique, l'existence et le rôle du doublet électronique de liaison? Comment ne pas être surpris de voir une liaison s'édifier par l'union de 2 grains d'électricité de même signe qui, selon les préceptes les mieux établis, devraient se repousser fortement? L'explication de ce paradoxe a été apportée en 1926-1927 lorsque Heitler et London étudièrent, par les méthodes de la mécanique nouvelle, le problème de la formation de la molécule H_2. Ces auteurs montrèrent que l'énergie potentielle du système constitué par 2 atomes H

peut passer par un minimum très accentué pour une valeur déterminée de la distance qui sépare ceux-ci. C'est bien là la condition nécessaire à la formation d'une molécule stable. S'il en est ainsi c'est que l'énergie totale du système se compose de 3 termes : à l'énergie propre des 2 atomes et à l'énergie de nature électrostatique due aux forces de Coulomb qui s'exercent entre protons et entre électrons vient s'ajouter une 3me énergie, que ne prévoit pas la mécanique classique mais qu'introduit la mécanique ondulatoire, « l'énergie d'échange ». Celle-ci doit son nom à ce que, lorsque la distance entre les 2 atomes est suffisamment petite pour que les domaines des 2 électrons se superposent ceux-ci échangent constamment leur place et leur rôle dans la molécule. Il y a une égale probabilité pour que l'électron 1 se rencontre au voisinage du proton 2 et l'électron 2 au voisinage du proton 1 que pour la distribution inverse. Il devient donc impossible de distinguer entre les 2 électrons et l'on doit les considérer comme une entité, appartenant simultanément aux 2 atomes. Ainsi prend corps et se trouve justifiée la notion de doublet électronique de liaison. C'est en tout cas à cet échange continuel des 2 électrons que correspond l'introduction dans les calculs d'une énergie qui surclasse la répulsion électrostatique et qui rend possible l'édification de la molécule.

Pour que l'énergie d'échange exerce son influence en ce sens, il faut toutefois qu'une condition essentielle soit réalisée ; il faut que les 2 électrons de valence possèdent des spins opposés ou comme on le dit antiparallèles.

Si leurs spins sont parallèles l'énergie potentielle du système va sans cesse croissant lorsque les 2 atomes H se rapprochent l'un de l'autre et il n'y a pas de position d'équilibre.

On a généralisé rapidement cette notion qui est devenue la base de la théorie dite « de la valence de spin ». Aux termes de celle-ci la covalence maximum d'un élément est égale au nombre d'électrons célibataires qu'il possède sur

sa couche externe car chacun de ceux-ci est apte à former un lien de covalence par son union avec un électron célibataire de spin opposé appartenant à un atome antagoniste. Au contraire les couples d'électrons qui habitent une case quantique et forment déjà un doublet puisque leurs spins sont opposés ne participent plus aux phénomènes chimiques. On le voit la théorie s'est perfectionnée en tant qu'instrument de prévision.

***

2. *La résonance d'une liaison simple entre la forme ionique et la forme covalente considérée comme le premier cas de mésomérie — Le critérium magnétique.* — La nature du doublet électronique ainsi éclaircie revenons au problème de la liaison chimique considéré dans son ensemble.

Nous avons admis jusqu'à présent l'existence de 2 types de liaison, la liaison par électrovalence, et la liaison par covalence. Doit-on les considérer comme essentiellement distincts par nature ou doit-on admettre qu'ils forment les extrêmes d'une suite de types intermédiaires? Ce problème a suscité dès l'origine des discussions passionnées. Tout le monde admet certes qu'il existe des liaisons ionisables et des liaisons non ionisables entre lesquelles la distinction est d'ailleurs d'ordre expérimental; tout le monde admet aussi que la liaison ionisable s'établit entre ions de polarité opposée, mais, en ce qui concerne la liaison non ionisable, les opinions divergent. Les uns pensent qu'elle peut être formée d'ions qui, pour quelque raison qui reste d'ailleurs assez mystérieuse, sont devenus incapables de se séparer dans la molécule fondue ou dissoute. Les autres rejettent cette conception, et, se refusant à parler d'ions dont les propriétés ne se manifestent pas, considèrent la liaison non ionisable ou covalente comme étant formée essentiellement par des atomes neutres.

Par la manière dont la mécanique ondulatoire traite ce problème on peut dire qu'elle l'a théoriquement supprimé. Et ce traitement est tout à fait caractéristique de l'esprit et des méthodes de la nouvelle discipline.

Lorsqu'il apparaît que n solutions d'un même problème peuvent être envisagées, la mécanique ondulatoire n'en écarte aucune à priori. Elle les retient toutes et cherche à les combiner.

Supposons pour simplifier qu'un système atomique puisse éventuellement répondre à 2 structures I et II et soient ψ_{I} et ψ_{II} les fonctions d'onde qui leur correspondent. On peut toujours représenter la fonction d'onde ψ correspondant à l'état véritable du système par une combinaison linéaire de ψ_{I} et ψ_{II} soit :

$$\psi = a\,\psi_{I} + b\,\psi_{II}$$

en déterminant les coefficients a et b par la condition que l'énergie du système caractérisé par ψ soit minimum. Deux cas peuvent se présenter.

1) ou b/a est très petit ou très grand; la fonction ψ diffère alors peu de ψ_{I} ou ψ_{II} et l'état réel du système est très voisin de l'état I ou de l'état II (étant entendu toutefois , ce qui est essentiel, que la seconde structure contribue toujours si peu que ce soit à l'état réel).

2) ou bien $b/a \approx 1$. La fonction ψ est alors intermédiaire entre ψ_{I} et ψ_{II} et, corrélativement, le système participe à la fois et également de l'état I et de l'état II. Quelle image physique peut-on se faire de cette conception? Le système oscille entre la structure I et la structure II et nous sommes en présence d'un phénomène d'échange analogue à celui que nous avons envisagé à propos du doublet électronique. La fréquence de cette oscillation est si élevée qu'il est impossible de dire quelle est la structure du système à un instant donné. Il devient nécessaire de considérer que, *statistiquement*, le système se trouve à tout moment dans un état intermédiaire qui participe des 2 strucutres I et II. Cet état intermédiaire

n'est pas cependant simplement un état moyen, car l'oscillation du système met en jeu une énergie d'échange qui vient s'ajouter à l'énergie des structures I et II. L'état réel du système est toujours notablement plus stable que les états isolés I et II.

Pour désigner le phénomène que nous venons de décrire on a adopté en chimie des vocables spéciaux : on dit que le système est dans un état de résonance entre les structures I et II ou plus volontiers qu'il est dans un état *mésomère* entre les états I et II.

Le terme de mésomérie, il faut y prendre garde, ne constitue pas un mot nouveau pour une chose ancienne ; il correspond à une conception originale qui n'avait pas jusqu'alors sa place en chimie. Ce qui, dans la chimie classique, se rapproche le plus de la mésomérie, la tautomérie, s'en distingue encore fondamentalement. Il y a tautomérie lorsque 2 formes isomères d'une molécule coexistent en équilibre de telle sorte que sur 100 molécules, par exemple, x soient présentes sous la structure I et (100-x) sous la structure II. Les propriétés des 100 molécules prises ensemble participent à la fois de celles de la forme I et de celles de la forme II et en sont en quelque sorte la moyenne, mais chaque molécule prise isolément a des propriétés extrêmes.

S'il y a mésomérie, les 100 molécules sont dans un état identique et les propriétés moyennes que l'on constate, comme dans le cas de la tautomérie, sont l'apanage de chaque molécule isolée. S'il paraît assez difficile de distinguer par des expériences chimiques entre la tautomérie et la mésomérie, il est aisé de la faire par des expériences physiques. C'est un sujet que M. Daudel développera devant vous dans une semaine avec la compétence qui est la sienne, lorsqu'il vous parlera de l'état réel des molécules en l'opposant aux états que nos formules classiques trop rigides nous permettaient seuls d'envisager. Sans vouloir empiéter sur son terrain, j'indiquerai un des aspects expérimentaux les plus

frappants de la mésomérie. On sait que le spectre Raman d'un mélange se présente comme la superposition des spectres Raman des constituants de celui-ci ; des molécules tautomères se signaleront donc par la juxtaposition de leurs raies caractéristiques, l'intensité de celles-ci étant en rapport avec la concentration des 2 formes tautomères dans le mélange en équilibre. A des molécules mésomères correspondront au contraire des raies nouvelles, intermédiaires par leurs fréquences entre celles qui caractérisent les formes pures extrêmes.

Si nous appliquons maintenant ces notions au problème de la liaison chimique tel que nous le posions il y a un instant, nous voyons bien qu'il a, à proprement parler, presque cessé d'exister. Il n'y a autant dire plus pour la mécanique ondulatoire des liaisons ioniques et des liaisons atomiques; toute liaison ou presque participe à la fois de ces deux modes et ce dans des proportions qui peuvent être fixées dans chaque cas particulier[1].

Tout dépend de l'énergie des 2 formes, ionique et atomique, électrovalente et covalente. Dans des cas extrêmes, lorsque l'énergie d'une des deux formes est très inférieure à celle de l'autre, sa contribution à l'état réel de la molécule est négligeable. Ainsi la forme covalente apporte une contribution infime à l'état réel de la molécule d'un sel comme le chlorure de sodium, parce que l'énergie de la molécule covalente est infiniment plus faible que celle de la molécule ionique. A l'inverse, la forme ionique compte bien peu dans l'état réel de la molécule d'hydrogène ou de chlore parce que son énergie est beaucoup plus petite que celle de la forme atomique. Donnons des chiffres : la forme ionique de la molécule de fluorure de

---

1. Toutefois la théorie n'apporte pas jusqu'à présent l'explication de la différence fondamentale qui existe sur le plan expérimental entre les liaisons qui sont ionisables et celles qui ne le sont pas. En d'autres termes, il reste à établir une relation entre le degré de caractère ionique d'une liaison et l'aptitude des atomes qu'elle unit à se séparer sous forme d'ions.

cæsium est excessivement stable car l'énergie dégagée par l_1 la formation de l'ion F_2^- (98 K Calories), dépasse celle qu'il faut dépenser pour ioniser l'atome Cs (89 K Calories) ; la somme des énergies propres des ions est donc positive, et lorsqu'on lui ajoute l'énergie provenant de l'attraction de Coulomb entre ions, on trouve un total qui dépasse de 100 K calories l'énergie que l'on peut attribuer à la forme covalente. La contribution de cette dernière à l'état réel ne peut donc être que de quelques centièmes. A l'inverse, la formation de la molécule H_2 à partir de 2 atomes H s'accompagne du dégagement de + 102,6 K calories ; on calcule que sa formation à partir d'un ion H^+ et d'un ion H^- exigerait la consommation de — 295,6 K calories. Il est certain, dans ces conditions, que la forme atomique covalente contribue presque seule à l'état réel de la molécule. Le phénomène de résonance est ici encore presque négligeable et l'énergie de résonance représente moins de 5 % de l'énergie de liaison.

Mais dans le cas le plus général il n'en est pas ainsi et l'on doit prendre en considération les 2 structures possibles. Sans entrer dans aucun détail, disons que la contribution de la forme ionique à l'état réel d'une molécule binaire est d'autant plus grande que les 2 atomes liés diffèrent davantage l'un de l'autre par leur électroaffinité. L. Pauling a même pu baser sur cette remarque une méthode originale d'estimation quantitative de l'électroaffinité des atomes qu'il caractérise par une grandeur nouvelle qu'il nomme l'électronégativité. Notons que cette conception permet d'interpréter l'existence de moments électriques permanents pour des molécules covalentes. Ces moments — qui restent toujours inférieurs à ceux des sels — traduisent la présence de ce que l'on pourrait appeler des ions fractionnaires, et leur valeur mesure les fractions de la charge élémentaire portées par les atomes qui sont unis dans la molécule ; en d'autres termes, elle mesure l'importance de la contribution de la forme ionique à l'état réel de la molécule.

Nous avons dit tout à l'heure que, pour la mécanique ondulatoire, *presque* toutes les liaisons ont un caractère mixte. Cette restriction tient à ce que la mésomérie entre forme ionique et forme covalente ne peut pas être envisagée comme un phénomène absolument universel ; pour qu'elle se produise, il faut que ces 2 formes possèdent le même nombre d'électrons célibataires. Si cette condition n'est pas réalisée la liaison est soit purement ionique, soit purement covalente. Par ailleurs, comme la détermination du moment magnétique permanent d'une molécule permet de mesurer le nombre de ses électrons célibataires, il est en outre possible, en ce cas, de fixer avec certitude la classe à laquelle la liaison appartient. Cette circonstance se présente dans l'étude de certains complexes des éléments dits de transistion, de ceux du fer et du nickel particulièrement.

Le fer, sous le degré de valence III, forme avec facilité des ions complexes hexacoordonnés du type $[FeX_6]^{-3}$ la structure électronique superficielle de l'atome de fer étant (I) celle de l'ion Fe^{3+} est (II), et comporte 5 électons célibataires, tandis que celle du fer ayant formé 6 liens de covalence est, pour des raisons qui apparaîtront ultérieurement, (III), et comporte 1 électron célibataire seulement, les 4 autres s'étant regroupés en 2 couples pour libérer 2 cases *d* (*fig.* 7).

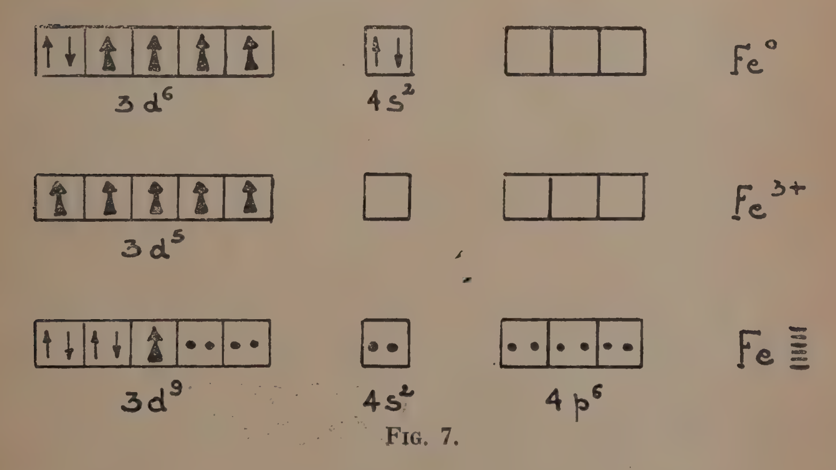


Fig. 7.

Il ne peut donc y avoir mésomérie entre les édifices ioniques et les édifices covalents. La mesure de leur moment magnétique permanent montre d'ailleurs que :

— les ferrifluorures, tel $[FeF_6]$ $[NH_4]_3$, ont un moment de 5,9 magnétons de Bohr qui correspond à 5 électrons célibataires ; les liaisons fer-fluor y sont donc purement ioniques.

— tandis que les ferricyanures, tel $[Fe\ (CN)_6]$ K_3, ont un moment de 2,3 magnétons qui correspond à peu près à 1 électron célibataire ; les liaisons Fe-cyanogène y sont donc purement covalentes. Et chacun sait d'ailleurs que les ferricyanures sont des complexes infiniment plus voisins de l'état parfait que ne le sont les ferrifluorures.

⁂

3. — *La forme des fonctions d'onde et la théorie des valences dirigées.* — Pour en terminer avec l'étude des premiers résultats apportés par la mécanique ondulatoire dans le domaine de la chimie, il reste à dire un mot de la théorie qui a conduit à donner à la stéréochimie une base mathématique aussi remarquable qu'inattendue.

Cette théorie, qui est connue sous le nom de « Théorie des valences dirigées de Slater et Pauling », a surtout dû son développement au savant américain Linus Pauling, professeur de chimie à l'Université de Pasadena, Californie, qui demeure le maître de la chimie théorique. Elle a été reprise et généralisée récemment par M. Daudel ; à la base de cette théorie se trouvent un fait et une idée. Le fait, dont nous n'avons pas encore parlé, est que la densité de probabilité de présence électronique autour d'un noyau atomique varie, non seulement avec la distance *R* au noyau, mais aussi en fonction des 2 coordonnées angulaires qui achèvent de définir un point de l'espace. Nous savons déjà que la probabilité de rencontrer des électrons d'énergie déterminée passe par un maximum à une certaine distance *R* du noyau, ce qui justifie la notion

de couche électronique. Il faut ajouter, qu'à cette distance R, la probabilité de rencontrer des électrons appartenant à une case déterminée d'un état donné n'est pas la même en tous les points de la couche sphérique. La surface qui représente la variation de la fonction d'onde d'un électron de la couche *n* en fonction des coordonnées angulaires ne possède la symétrie sphérique que s'il s'agit d'un électron *s*. Les électrons des états *p*, *d*, *f*, au contraire, sont surtout localisés dans des secteurs déterminés, c'est-à-dire que leur probabilité de présence est très grande au voisinage de certains axes ou plans, nulle au voisinage de plans ou d'axes perpendiculaires à ceux-ci. Les 2 figures ci-dessous mettent ce fait en évidence. Une ligne ou une surface y sont représentées avec une teinte d'autant plus foncée que la probabilité d'y rencontrer un électron est plus grande. La figure 8 indique la répartition de la

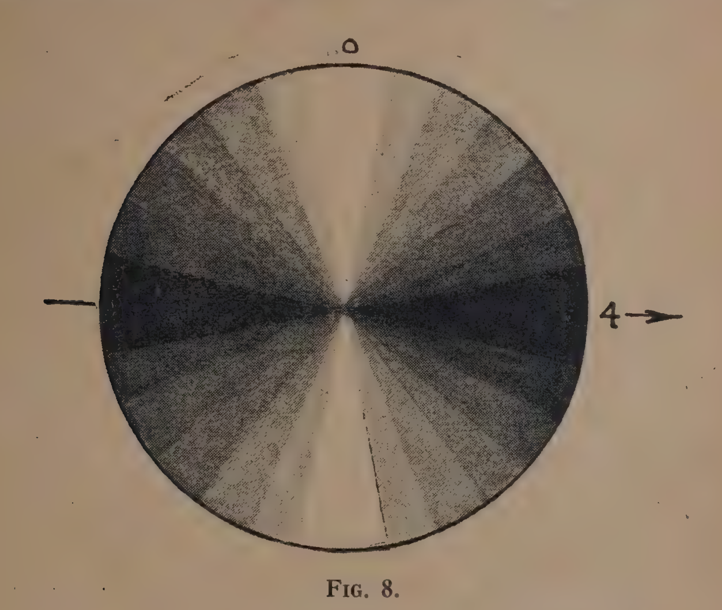


Fig. 8.

densité de probabilité de présence, dans le plan formé par le rayon vecteur et l'axe de référence, des électrons *p*

pour lesquels $m = 0$; la densité est égale à 4 sur l'axe de référence, à 0 sur l'axe perpendiculaire à celui-ci. La figure 9 est relative à la distribution dans l'espace des électrons p pour lesquels $m = \pm 1$. La densité est égale à 1 dans le plan perpendiculaire à l'axe, elle est nulle sur celui-ci ; la répartition de ces électrons est donc à l'opposé de la précédente.

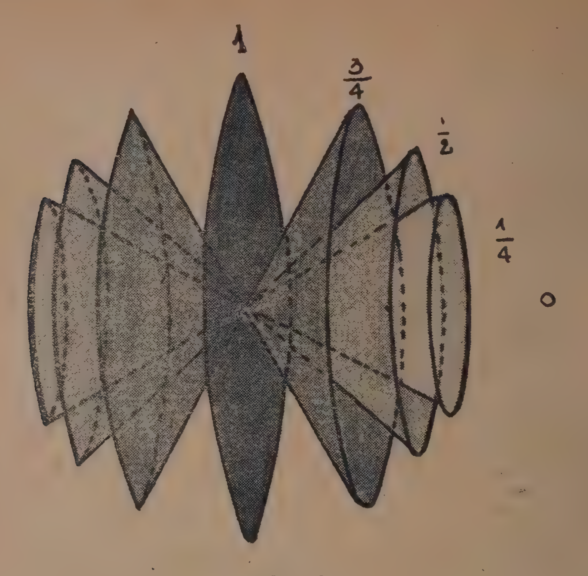


Fig. 9.

Etant donné ce fait, l'idée de Pauling est que la liaison entre 2 atomes tend à se former dans la direction selon laquelle la probabilité de présence des électrons qui doivent s'accoupler est la plus grande. Ce postulat paraît une simple acquisition du bon sens, mais il trouve en outre dans la théorie sa justification mathématique. Le calcul montre, en effet, que l'énergie d'échange entre les 2 électrons qui vont constituer le doublet de liaison a sa plus grande valeur lorsque la ligne joignant les noyaux des 2 atomes coïncide avec la direction suivant laquelle les 2 fonctions d'onde électroniques sont maxima. Les bases

du calcul de Pauling sont dès lors posées ; on recherchera la direction dans laquelle les 2 fonctions d'onde présentent un maximum aussi accusé que possible ; ce sera la direction privilégiée selon laquelle la liaison sera la plus stable, la direction de valence.

Si σ électrons de chaque atome interviennent dans l'édification de la molécule, le principe du calcul reste le même, mais il implique une conception originale. Les σ fonctions d'onde électroniques ne sont pas étudiées séparément, le calcul porte au contraire sur des fonctions d'onde atomiques qui résultent de leur combinaison linéaire. C'est-à-dire que les électrons de valence perdent leur individualité et que l'on cesse d'attribuer la formation d'une liaison donnée à l'utilisation par l'atome d'un électron déterminé. Chacun des σ électrons participe à l'édification des σ liens dont on détermine simultanément les directions.

Pauling a pu calculer par ce procédé que les liaisons par électrons *p* font entre elles un angle voisin de 90° ; effectivement, dans la molécule d'eau qui s'édifie à l'aide de 2 électrons *p* de l'oxygène les 2 liaisons O — H font entre elles un angle de 105° tandis que dans la molécule SH_2 les liaisons S — H font entre elles un angle de 92°.

Le calcul se conduit encore de la même façon dans le cas où l'"union des atomes constituant la molécule fait intervenir des électrons appartenant à plusieurs états distincts, *s* et *p* par exemple, ou *s*, *p* et *d* comme il advient pour les éléments de transition. On trouve alors que le nombre et l'orientation des liens, «hybrides » qui peuvent être formés par la participation collective des divers électrons de valence, sont déterminés par le nombre des électrons de chaque état qui prennent part à la formation de la molécule. Pour être tout à fait exacts, disons que c'est en réalité le nombre de cases quantiques qui compte plutôt que le nombre des électrons. Et voyons à quels résultats Pauling puis Daudel ont été conduits ;

1°) Si un atome s'unit à 2 autres, c'est-à-dire si sa coordinence est de 2, les 2 liens sont :

— quasi-orthogonaux, nous le savons, s'ils font intervenir 2 cases *p* ; symbole p^2, exemple, l'eau.

— et opposés s'ils font intervenir 1 case *s* et 1 case *p* ; symbole *sp*, exemple, le chlorure de mercure. On calcule en outre que leur force est de 1,732 dans le premier cas, 1,932 dans le second (*fig.* 10 et 11).

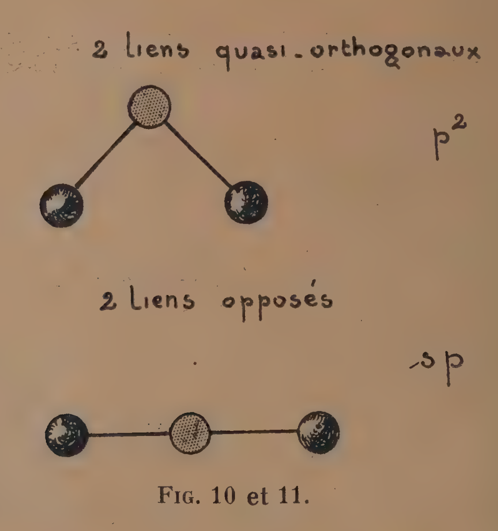


FIG. 10 et 11.

2°) Si la coordinence de l'atome central est de 3, les 3 liens peuvent être :

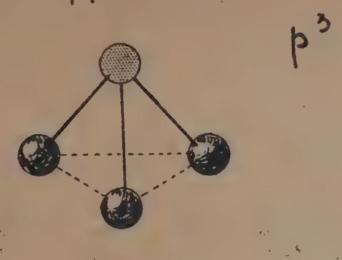
— soit dirigés suivant les 3 arêtes d'une pyramide, s'ils font intervenir 3 cases *p* ; symbole p^3, exemple l'ammoniac ; $f = 1{,}732$.

— soit coplanaires et triangulaires s'ils font intervenir

1 case *s* et 2 cases *p* ; symbole, sp^2 ; exemple, le chlorure de bore ; $f = 1{,}99$ (*fig.* 12 et 13).

Coordinence III

3 liens pyramidaux



3 liens coplanaires et triangulaires

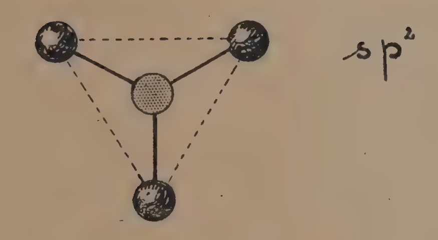


Fig. 12 et 13.

3°) si la coordinence de l'atome central est de 4, les 4 liens peuvent être :

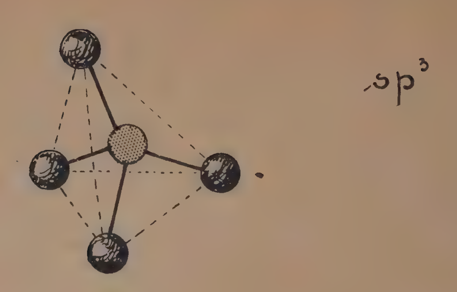
— soit « tétraédriques » ; symbole sp^3 ; f = 2,0 ; exemples : les composés du carbone et les ammoniums.

— soit coplanaires et « carrés » ; symbole, dsp^2 ;

f = 2,694; exemple l'ion des platochlorures $[Pt\ Cl_4]^{2-}$ (*fig.* 14 et 15).

Coordinence IV

4 Liens tétraedriques



4 Liens coplanaires et carrés



Fig. 14 et 15.

4°) si la coordinence est de 5, la molécule est :

— une bipyramide trigonale, symbole sp^3d ; exemple Cl_5P (*fig.* 16).

Coordinence V

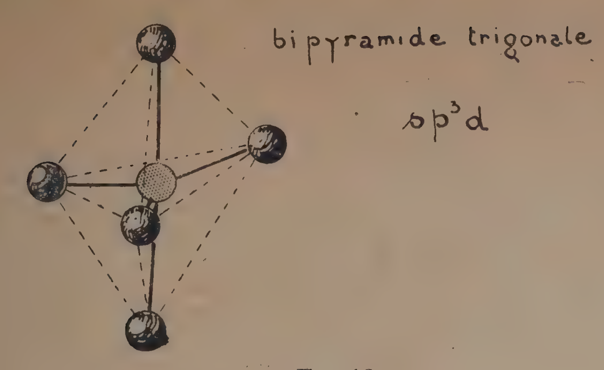


FIG. 16.

5°) si enfin la coordinence est de 6, les liens sont :

— presque toujours octaédriques, symbole d^2sp^3 ; $f = 2{,}923$; exemples, les complexes du cobalt-III, du platine-IV, etc.

— exceptionnellement, dirigés suivant les droites qui joignent le centre et les sommets d'un prisme droit à base triangulaire (*fig.* 17 et 18).

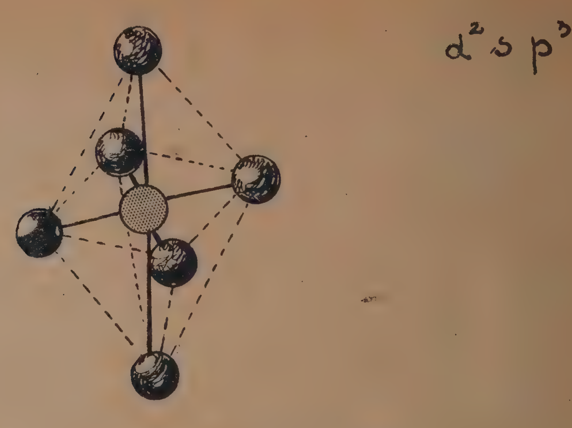
La théorie, on le voit, retrouve et justifie les premiers résultats obtenus par les chimistes, le carbone tétraédrique de Le Bel et Van't Hoff, l'atome central octaédrique ou carré des complexes de Werner, mais elle les fait rentrer dans le cadre d'une systématique générale infiniment séduisante.

Il devient possible presque à tout coup de prévoir la forme d'une molécule ou, inversement, connaissant celle-ci, de fixer le schéma électronique de liaison. Il arrive, en effet, qu'un atome de par sa structure électronique offre *a priori* plusieurs possibilités de combinaison. Tel est le cas du nickel-II qui peut disposer des cases nécessaires à

la formation de 4 liens tétraédriques ou de 4 liens carrés, soit que ses 8 électrons $3d$ occupent les 5 cases qui leur

Coordinence VI

6 Liens octaedriques



6 Liens prismatiques

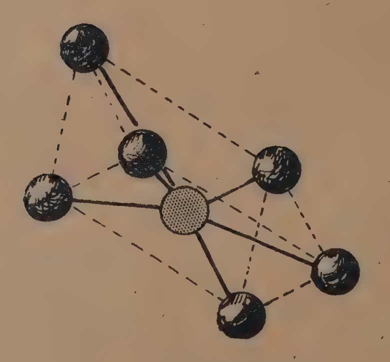


Fig. 17 et 18.

sont offertes (I), soit qu'ils n'en occupent que 4 (II), c'est-à-dire suivant qu'un des 4 couples d'électrons apportés

par les 4 radicaux combinés au métal peut ou ne peut pas se loger dans une case *d* (*fig.* 19). Certains de ses

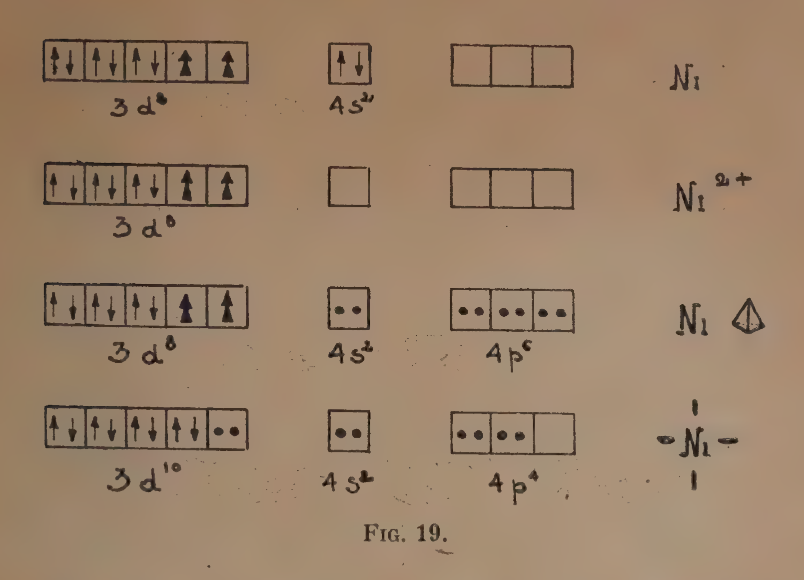


FIG. 19.

complexes, les ammines par exemple, sont tétraédriques et colorés en bleu ou en violet ; d'autres, tels ses complexes avec les glyoximes, sont carrés et colorés en jaune ou en rose. Les premiers sont moins stables que les seconds comme le veut la théorie ; on peut vérifier en outre, par la mesure du moment magnétique, que dans les complexes carrés la structure est dsp^2 et dans les complexes tétraédriques sp^3 puisque dans le premier cas le nickel n'a plus d'électrons célibataires, tandis qu'il en a deux dans le second. Effectivement, les complexes carrés sont diamagnétiques et les autres paramagnétiques.



Tels sont les premiers résultats acquis grâce à l'introduction de la mécanique ondulatoire en chimie. Ils justifient largement son intervention dans ce domaine.

Plusieurs d'entre eux certes ne sont pas nouveaux : les chimistes les avaient obtenus antérieurement, peu à peu, par les méthodes qui leur sont propres. Mais la mécanique ondulatoire, en les retrouvant par le calcul, augmente singulièrement leur signification.

D'autres, par contre, sont essentiellement originaux : parmi ceux-ci la première place revient sans aucun doute à l'application à la chimie du phénomène de résonance quantique. La notion de mésomérie, dont M. Daudel vous entretiendra la semaine prochaine, est appelée à devenir une notion fondamentale de la chimie. Le concept dont elle dérive porte en lui les germes d'une véritable révolution, révolution dans les idées relatives à la structure des molécules et à leurs réactions, révolution dans les représentations écrites. Un des traits les plus frappants de la collaboration entre la mécanique ondulatoire et la chimie est sans doute l'opposition qui se manifeste entre la précision des résultats obtenus et le principe d'indétermination qui est à la base des méthodes que l'on suit pour les obtenir. Le nombre et la qualité des résultats déjà acquis sont de nature à apaiser l'inquiétude que pouvait susciter l'emploi des méthodes et ils montrent bien que l'on se rapproche certainement des atomes et des molécules réelles en abandonnant les schémas rigides et les conceptions statiques de la théorie atomique classique.

II. La Mésomérie et ses applications

PAR

RAYMOND DAUDEL

Secrétaire général du Centre de Chimie théorique de France.

I. — *Note sur quelques grandeurs caractéristiques des molécules réelles.* — Je commencerai cet exposé en rappelant quelques notions particulièrement utiles concernant les molécules réelles, notions qui ont été acquises à la suite de l'expérimentation.

Un chimiste, actuellement, ne doit plus ignorer les travaux faits par les physico-chimistes, lorsqu'il attribue à une molécule donnée une formule donnée. Cela est dû à ce que l'expérience physico-chimique apporte des renseignements d'une extraordinaire précision sur la structure des molécules et qu'il n'est plus permis, par conséquent, au chercheur d'imaginer lui-même une formulation qui expliquerait les réactions chimiques qu'il a pu observer, mais qui serait en désaccord avec les raisonnements beaucoup plus précis qui peuvent découler des mesures physiques. Sans entrer du tout dans le détail de la technique, je rappellerai les principales grandeurs que l'on peut déterminer à l'aide des procédés physico-chimiques et dont le chimiste sera obligé de tenir compte pour fixer la formule d'une molécule quelle qu'elle soit. Parmi ces techniques se trouvent la diffraction des électrons et la diffraction des rayons X qui permettent de construire les diagrammes bien connus de Patterson si développés récemment par l'école de Robertson en Angleterre, par Brasseur en Belgique et par bien d'autres auteurs. Elle consiste à fabriquer, après un labeur patient et difficile, une véritable cartographie donnant en

chaque point de l'espace la densité électronique et en conséquence la position des noyaux de la molécule envisagée.

Si de cette façon on étudie le naphtalène, on trouve un diagramme qui a l'allure suivante : (*fig.* 1) ; si on joint par des lignes les points où la densité électrique est la mes que vous connaissez bien et qui font apparaître en certains points des accumulations électroniques, des sommets de la densité tout à fait comparable à des sommets d'altitude en topographie. On admet qu'à l'intérieur de ces sommets se trouvent chacun des noyauq de carbone qui, dans le cas considéré, constituent la molécule, Cela permet donc, d'une façon assez précise, de déterminer les distances interatomiques et celles-ci sont ainsi connues avec une précision qui est généralement de l'ordre de 2/100 A°.



Fig. 1.

Il est évident que lorsqu'on a fait une étude de ce type sur la molécule donnée, on n'a plus le droit d'adopter une formule qui ne soit pas en accord avec elle et il est clair qu'étant donné que l'on a pu montrer par cette voie que le benzène a une forme parfaitement hexagonale, il devient anormal de lui donner quelque formule que ce soit qui ne répondrait pas à l'entière symétrie que la physique exige.

Sans insister davantage sur ces techniques qui permettent d'obtenir des renseignements très précis sur la distribution électronique, je signalerai aussi que la mesure des moments dipolaires et magnétiques donne des renseignements sur cette même distribution ; on peut, à partir d'évaluation de moments dipolaires, savoir s'il y a un excédent de densité électronique réparti en une certaine région de la molécule, car dans ce cas, la molécule prend en cette région une

polarité négative qui fait apparaître un certain moment dans une direction déterminée.

Enfin, je rappellerai que d'autres grandeurs peuvent être déterminées par les procédés physiques ; telles sont les chaleurs de formation. Une formule correcte doit tenir compte de toutes ces grandeurs et le chimiste ne doit se trouver satisfait d'une formule déterminée que si, non seulement elle explique bien les propriétés chimiques de la substance, mais encore si elle est en bon accord quantitatif avec toutes les grandeurs envisagées ; à savoir : distribution électronique, distances interatomiques, moments dipolaires, moments magnétiques, chaleurs de formation, etc. On aperçoit tout-de suite, à l'aide de cette simple introduction, l'énorme complexité du problème et le fait que lorsqu'il existe une formule en accord avec à la fois tous ces faits, on a tout de même le droit de penser qu'elle correspond à une certaine vérité scientifique à peu près indiscutable.

II. — *Les processus fictifs de liaison.* — Cependant le problème est complexe et vous savez bien que pour pouvoir représenter les molécules, les chimistes ont été conduits à imaginer une série de « processus de liaison » qui n'ont pas, je crois, la prétention de représenter rigoureusement les phénomènes physiques, mais de permettre des raisonnements simples extrêmement utiles et féconds.

Je rappellerai les différents processus qui sont le plus souvent envisagés ; il y en a 6.

Le plus simple est la liaison purement électrostatique qui consiste à dire que lorsque deux édifices sont chargés positivement et négativement il naît entre eux des interactions suffisantes pour qu'il puisse y avoir formation d'un composé défini.

Un autre processus est l'électrovalence qui se manifeste par le transfert d'un électron d'un édifice donné sur un autre édifice après quoi il apparaît une charge négative d'un côté, positive de l'autre, et l'on est ramené au cas précédent.

Troisième processus de liaison : c'est la liaison par singulet qui consiste à imaginer que la cohésion entre deux édifices déterminés s'effectue grâce à la présence d'un électron qui établit une certaine interaction entre les 2 parties du système; l'exemple le plus simple est fourni par la molécule ionisée $(HH)^+$ qui ne possède qu'un électron et dans laquelle on est bien sûr que la liaison est faite par un singulet.

On distingue aussi les liaisons à deux électrons qui répondent à deux processus : *la covalence* lorsque chaque partenaire a fourni un électron, *la coordinence* lorsque l'un des partenaires a fourni deux électrons et que l'autre n'en a pas fourni.

En fait, la coordinence n'est que la superposition du processus d'électrovalence et d'un processus de covalence.

Enfin le sixième processus est la liaison par triolet, processus de liaison entre deux édifices par intervention de 3 électrons; il se rencontre dans l'ion $(He\,He)^+$ qui ne possède que 3 électrons, si bien que dans ce cas il n'y a pas non plus de discussion possible. Evidemment, on ne peut pas encore expliquer tous les phénomènes chimiques à l'aide de ces processus, mais une grande partie d'entre eux peuvent être interprétés.

III. — *Un premier exemple de Mésomérie.* — Je voudrais maintenant, avant d'aborder l'étude de la mésomérie dans son cas le plus général, revenir un court instant sur une question qui a déjà été traitée dans la conférence précédente par M. le Professeur Gallais et qui va servir en quelque sorte de trait d'union entre ce que vous a dit M. le Professeur Gallais et ce que je désire dire aujourd'hui. Il s'agit de la résonance entre la covalence et l'électrovalence considérée comme un premier cas de mésomérie.

La façon la plus directe de montrer la nécessité d'introduire cette notion de mésomérie dans le cas considéré me paraît être la suivante.

Qu'est-ce qu'une électrovalence d'après ce que nous avons défini tout à l'heure et qui correspond à l'idée classique des chimistes? C'est le transfert d'un électron depuis un atome donné sur un autre atome avec le maintien en contact des deux ions formés grâce aux forces électrostatique et d'échange.

Eh bien ! il faut préciser un peu cette notion si l'on veut espérer en tirer plus que des interprétations qualitatives.

Qu'est-ce que la covalence? C'est, dit-on, la mise en commun de deux électrons ; là aussi, il s'agit d'un terme vague ; il est nécessaire de le préciser. En première approximation, il est assez satisfaisant pour l'esprit d'admettre que dans une covalence il y a un partage équitable des deux électrons de liaison entre les 2 atomes, en sorte que le nuage électronique de chacun d'entre eux possède une répartition donnant un moment nul par rapport au noyau.

Dans ces conditions, on est conduit à attribuer à une liaison de covalence un moment polaire égal à 0. Au contraire, dans le cas de l'électrovalence pure on admet qu'un des électrons s'est transporté de l'atome A à l'atome B et, toujours avec ces hypothèses simplificatrices, on peut admettre que le moment polaire de la répartition de la charge de cet électron par rapport au noyau B est nul. Il apparaît nécessairement un moment dipolaire pour cette molécule qui est égal au produit de la charge d'un électron e par la distance R du noyau de A au noyau de B.

En résumé, d'après le raisonnement précédent :

1° — Si la liaison entre A et B est covalente, le moment polaire est nul.

2° — Si la liaison entre A et B est électrovalente, le moment polaire est eR.

Or, généralement, on trouve qu'il n'est égal ni à 0 ni à eR, mais qu'il a une valeur intermédiaire entre les deux.

Si, par exemple, nous prenons le cas de l'acide chlorhy-

drique, nous trouvons que son moment polaire μClH est égal à $1{,}03.10^{-18}$. Ce facteur 1,03 représente une valeur non nulle mais qui n'est seulement que 17 % de la quantité *e*R, et c'est là l'une des raisons qui ont conduit à dire que l'acide chlorhydrique renferme une liaison qui est intermédiaire entre une électrovalence et une covalence, et qui se comporte un peu comme 17 % d'électrovalence et 83 % de covalence.

Il y a lieu tout de suite d'insister sur un point fondamental de ce raisonnement qui n'est qu'un procédé assez grossier de calcul; il ne faut pas croire que l'acide chlorhydrique est un mélange de deux formes de molécules, un mélange de 17 % de molécules sous la forme électrovalente et de 83 % de molécules sous la forme covalente — ce qui serait une traduction inexacte de la notion de mésomérie — mais il faut dire que la liaison dans l'acide chlorhydrique n'a ni les propriétés d'une covalence ni les propriétés d'une électrovalence et que la répartition des électrons de liaison se trouve être telle que l'on peut en avoir une grossière idée en combinant mathématiquement 17 % de la répartition électrovalente et 83 % de la répartition covalente. Il n'y a pas là d'équilibre et il n'y a pas là de formes diverses de molécules; il y a un état qui n'est pas représentable par l'un des processus fictifs imaginés par les chimistes.

IV. — *La mésomérie chez les molécules aromatiques.* — Si nous attaquons maintenant le cas du benzène, nous allons voir d'autres nécessités d'introduire cette même notion de mésomérie. Voici la formule kékuléenne (*fig.* 2) :

Si la formule de Kékulé était exacte, le benzène renfermerait 3 simples liaisons C — C et 3 doubles liaisons C = C; or ces 3 simples liaisons C — C ont, on le sait, une distance interatomique de 1,54 A° facile à mesurer sur un corps pour lequel on est sûr que la liaison est simple; par contre, la double liaison correspond à une distance inter-

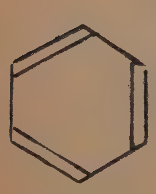


Fig. 2.

atomique de 1,34 ou 1,33 A° suivant que l'on retient les anciennes ou les nouvelles valeurs connues.

Or l'expérience physique dont je parlais tout à l'heure, la détermination de la structure par les rayons X, donne pour le benzène la valeur 1,39 pour toutes les liaisons; l'analyse aux rayons X ne donne pas une valeur moyenne d'équilibre de molécules; elle donne la position définie des noyaux et il n'y a pas à la discuter. La formule de Kékulé n'est donc pas bonne; elle ne représente pas correctement le benzène et cela indépendamment de tous les arguments d'ordre chimique que l'on peut invoquer aussi contre cette formule comme, par exemple, celui qui consiste à rappeler le fait que si la formule de Kékulé était valable, il y aurait 2 isomères distincts pour les dichloro-orthobenzènes (*fig.* 3).



FIG. 3.

Pour marquer encore l'opposition entre la formule kékuléenne et l'expérience, je chercherai pour terminer quelle serait l'énergie totale de liaison de la molécule si la formule était exacte. Chaque liaison CH représente une énergie de 87 calories; une liaison simple C — C représente 58,6 cal. et une liaison double C = C, 100 cal. Comme il y a 3 liaisons simples C — C, 3 liaisons doubles C = C et 6 liaisons C — H, on peut faire le calcul et l'on trouve à moins de 1 pour mille près la valeur de 1000 cal/mol exactement. Il est évident que l'on peut déterminer expérimentalement la chaleur effective de formation de cette molécule à partir des atomes et l'on trouve la quantité 1.039 cal. Les expérimentateurs assurent que cet écart de

39 cal. est très au-dessus des erreurs expérimentales. A partir de la première remarque qui conduit à attribuer une formulation symétrique au benzène, il est normal de penser que l'énergie benzénique est répartie symétriquement tout autour de la molécule. Et cela conduit à attribuer la valeur 85,8 cal. pour l'énergie de formation de chacune des liaisons C C benzéniques supposées toutes identiques conformément au schéma physique. Ainsi, chacune des liaisons du benzène n'est ni simple ni double, elle est intermédiaire entre une liaison simple et une liaison double. Si elle était simple, son énergie serait 58,6; si elle était double, son énergie serait 100, et l'expérience prouve que cette énergie est intermédiaire et est de 85,8 cal. Pour interpréter ce fait, on peut avoir recours à la vieille notation de Thiele, qui était fort ingénieuse; elle consistait à imaginer que chaque liaison se dédouble en demi-liaison (*fig.* 4) et, en quelque sorte, que chacune des liaisons benzéniques n'est en fait ni simple ni double mais bien intermédiaire.



FIG. 4.

On peut admettre que cette liaison est 3/4 double ou encore qu'elle a, selon le terme actuellement utilisé par Pauling, un « caractère de liaison » égal à 1/2.

Si l'on fait cette hypothèse, on peut évaluer la variation de l'énergie de liaison de la deuxième part de liaison en fonction de son caractère : quand le caractère est nul, on a à faire à une simple liaison; l'énergie est en conséquence nulle (*fig.* 5). Donc la courbe va partir de la valeur 0,0. Si on prend une vraie double liaison, la deuxième liaison est une vraie liaison simple et le caractère de liaison est égal à 1. Sa chaleur de formation est égale à 100 cal. (valeur de la double liaison) moins 58,6 cal. (valeur de la simple liaison) c'est-à-dire 41,4 cal. Pour le benzène, la part d'énergie apportée par le pointillé de Thiele par la 1/2 liaison supplémentaire est égale à 85,8 — 58,6 soit 27,2 cal. Cette valeur correspond au caractère 1/2 et vous voyez apparaître un fait fondamental : la variation n'est

pas linéaire quand on prend cette définition; et l'énergie de formation d'une demi-liaison est supérieure à la moitié de l'énergie de formation d'une véritable liaison. Cela n'a rien d'étonnant; on sent bien que c'est au début d'un

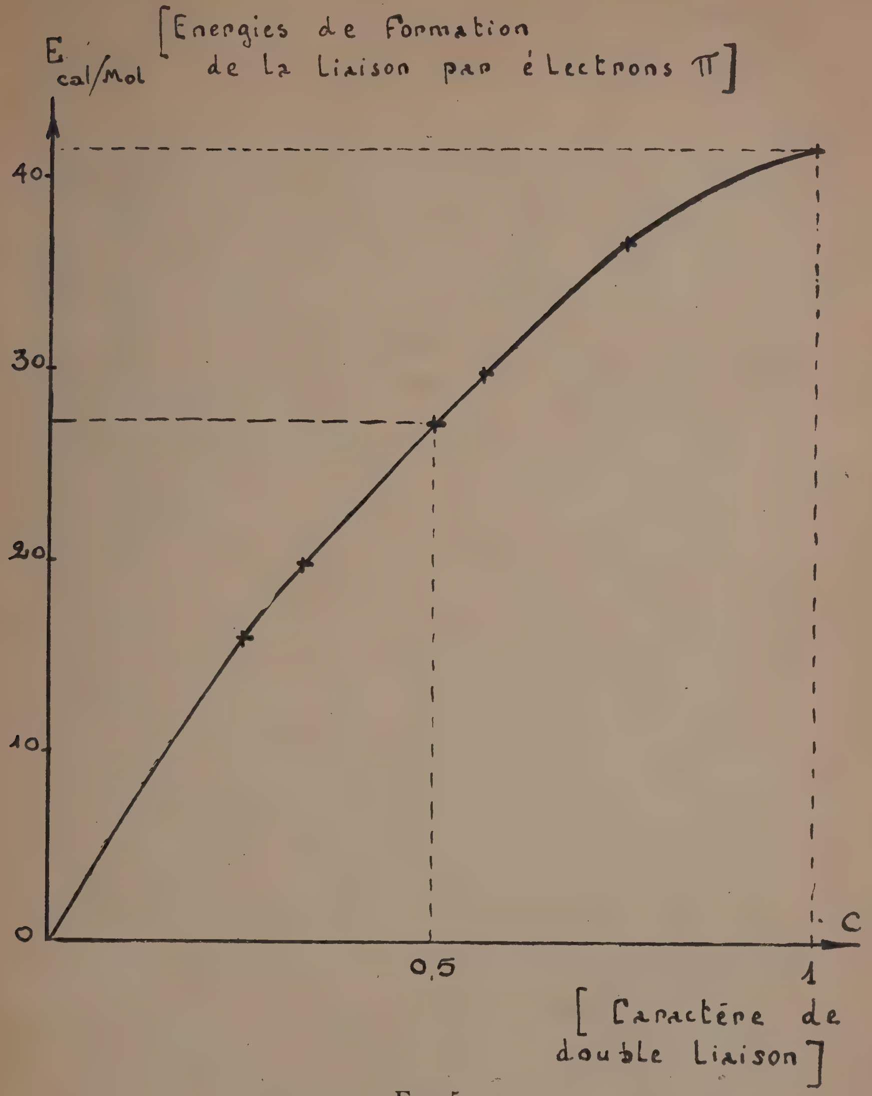


Fig. 5.

phénomène que la plus grande partie de l'énergie est généralement dégagée et, quand on arrive au milieu du phénomène, l'essentiel du travail nécessaire à sa réalisation est déjà fourni.

Je crois que j'énonce là sous une forme générale une loi que beaucoup de physiciens pensent intuitivement; cela est tellement vrai que lors de l'apparition de la 1/2 liaison vous voyez que les atomes se sont déjà rapprochés terriblement puisque nous sommes à la valeur 1,39, beaucoup plus près de la valeur 1,34 que de la valeur 1,54. Tout cela est conforme avec l'intuition et explique le désaccord numérique considéré. L'énergie de résonance 39 cal. résulte du fait que la courbe n'est pas linéaire.

J'ai voulu tout de suite insister sur le fait *qu'il est possible d'évaluer les chaleurs de résonance sans le secours des formules mésomères pour montrer que la mésomérie n'est pas un phénomène mais un procédé de raisonnement* qui, certes, conduit à des résultats très intéressants parce qu'il est extrêmement facile à manier.

La méthode de la mésomérie consiste à raisonner alors pour le benzène de la façon suivante. Nous dirons, par exemple, qu'il est possible d'attacher au benzène les deux formules suivantes (*fig.* 6) :

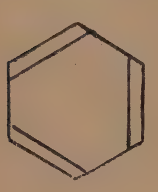
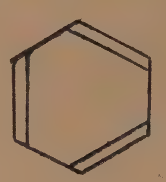



Fig. 6.

Chacune d'elles ne représente pas correctement la molécule, nous le savons. Nous attacherons cependant à chacune des deux formules une certaine fonction d'onde représentant la distribution électronique qui existerait dans le benzène si ces formules étaient correctes. Soit ψ_1 pour la première et ψ_2 pour la seconde. Selon le procédé général du calcul des pertubations, nous obtiendrons une meilleure approximation en prenant une combinaison linéaire des 2 approximations soit $\psi = a\,\psi_1 + b\,\psi_2$, et en calculant les coefficients a et b en

sorte que l'énergie de la molécule calculée à partir de la fonction ψ soit aussi petite que possible (procédé de calcul de variation indiquant qu'en partant de deux schémas faux on essaie de fabriquer un schéma qui donne à la molécule le maximum de stabilité possible). Nous sommes sûrs que la fonction obtenue est plus près de la réalité que les 2 fonctions initiales. A cause de la symétrie de la molécule on trouve : $a^2 = b^2 = 1/2$.
qu'en partant de deux schémas faux on essaie de fabriquer un schéma qui donne à la molécule le maximum de stabilité possible). Nous sommes sûrs que la fonction obtenue est plus près de la réalité que les 2 fonctions initiales. A cause de la symétrie de la molécule on trouve : $a^2 = b^2 = 1/2$.

Il y a d'autres formules qui peuvent représenter le benzène; les formules de Dewar. Si on les utilise (en plus des formules kékuléennes), on est appelé à leur donner un poids global d'environ 20 % (exactement 39,5 % à chacune des formules kékuléennes et 7 % à chacune des 3 formules dewardiennes). On peut alors calculer par la mécanique ondulatoire l'énergie de résonance. Pour le naphtalène, par exemple, on trouve une énergie de résonance de 70,8 cal. alors que la réalité donne 75 cal.

L'anthracène donne 105 cal. expérimentalement et la mésomérie conduit à 100 cal., etc.

V. — *Les diagrammes moléculaires : Généralités et applications physiques.* — Je passerai immédiatement à l'étude de la méthode des diagrammes moléculaires à partir de la mésomérie; intermédiairement, je rappellerai que des difficultés apparaissent rapidement lorsque l'on veut appliquer la méthode de la mésomérie à des molécules volumineuses. Pour le benzène, on a 5 formules à faire intervenir; pour le naphtalène, il y en a déjà une quarantaine (*fig.* 7).

Ces formules, une fois de plus, ne représentent rien; elles n'ont aucun intérêt en soi; ce sont simplement des intermédiaires de calcul, et par conséquent, que les

chimistes ne soient pas effrayés des allures curieuses des liaisons étranges qu'elles font apparaître. Ceci ne veut pas dire qu'il y a une liaison entre 2 carbones; cela veut dire qu'il est nécessaire d'envisager comme approximation 0 la

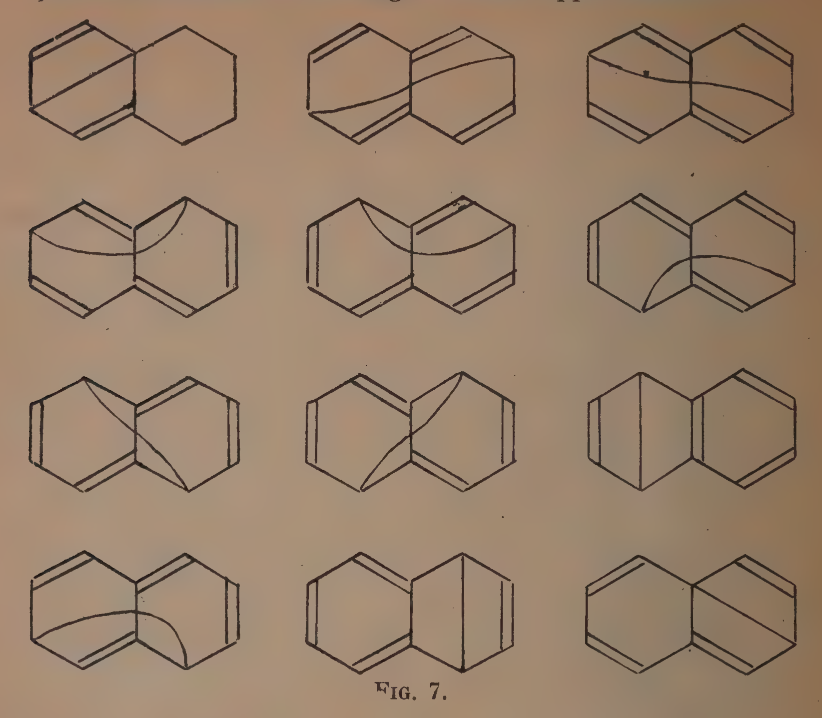


Fig. 7.

fonction correspondant à ce schéma.

Pour l'anthracène, il y a 400 formules intéressantes; pour le naphtacène, au moins 2.000, etc.

La méthode des diagrammes moléculaires repose au fond sur une première remarque effectuée par Pauling qui est très simple et qui est la suivante. Elle généralise le problème de Thiele. Thiele a remarqué que l'on pouvait noter le benzène avec des demi-liaisons (*fig.* 8) et Pauling a généralisé la méthode. Il a pris le cas du naphtalène et il a remarqué que pour le naphtalène, il y avait 3 for-



Fig. 8.

mules kékuléennes auxquelles il a associé le diagramme suivant (*fig.* 9) :

Fig. 9.

Cela veut dire que la liaison αβ apparaît 2 fois sur 3 formules, tandis que la liaison ββ apparaît 1 fois seulement sur 3 formules etc., et vous voyez que cela généralise la semi-valence de Thiele. Il ne s'agit plus de demi-liaison mais de 1/3 de liaison ou de 2/3 de liaison.

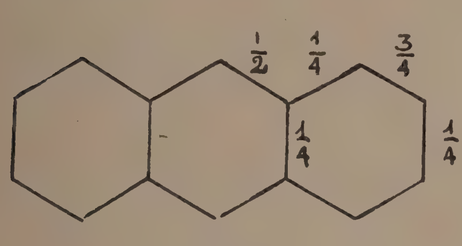


Fig. 10.

Pauling a fait le même travail pour l'anthracène (*fig.* 10). Dans l'anthracène, il y a 4 formules à considérer et on est conduit aux valeurs 1/2, 1/4, 3/4, 1/4, et 1/4. Cette façon de faire paraît en premier lieu assez agréable, mais elle conduit à certains déboires. On peut, par exemple, établir une courbe de la variation de la distance interatomique en fonction du caractère de double liaison. Pour la valeur 0 on a la distance 1,54; pour la valeur 1 on a la distance 1,33; pour la valeur 1/2 la distance du benzène 1,39, pour la valeur 1/3 la distance du graphite 1,42, etc. Cela permet donc de tracer une courbe de variation de la distance interatomique en fonction du caractère de double liaison (*fig.* 11).

A partir de cette courbe, on peut évaluer les distances quand on connaît le caractère. On a obtenu ainsi, dans le

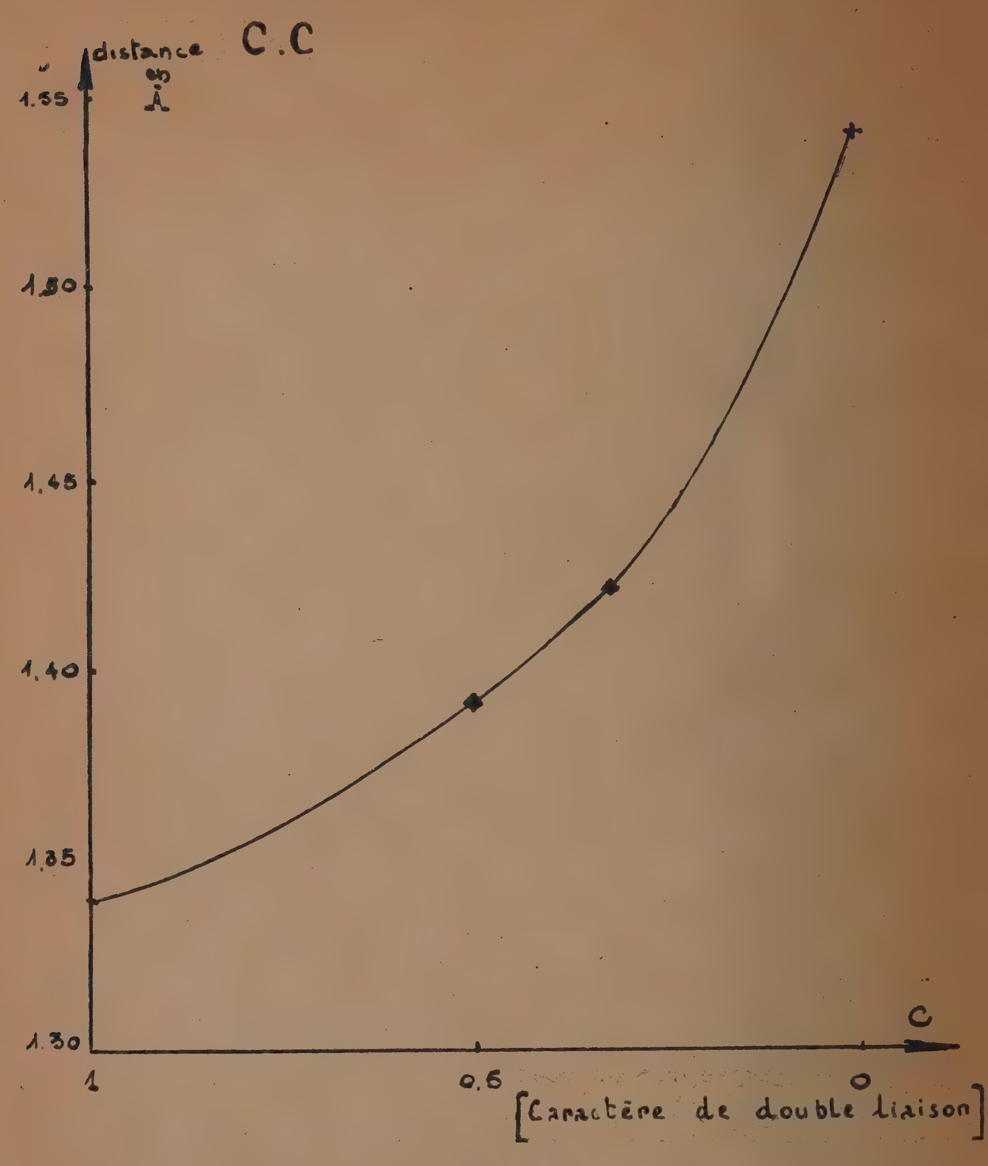


FIG. 11.

cas du naphtalène, les valeurs 1,36 A° pour la liaison $\alpha\beta$ et 1,42 pour la liaison $\beta\beta$. De même, dans le cas de l'anthracène la valeur 1,35 pour $\alpha\beta$ et 1,43 pour $\beta\beta$. Or cela n'est pas confirmé par l'expérience et les écarts auxquels on aboutit par l'emploi de cette règle théorique dépassent les écarts observés par l'expérience. L'origine de cette difficulté est évidente. Dans le cas de l'anthracène on a utilisé 4 formules et je vous disais tout à l'heure qu'il y en a 400 qui sont importantes. Par conséquent, la représentation du diagramme de Pauling ne résulte au fond que de la considération de la 1/100me partie des formules qu'il faut envisager.

Il existe un procédé qui permet de tenir compte de toutes les formules qu'il faut envisager. La méthode est très simple; elle est la suivante.

Voici le cas du benzène (*fig.* 12); devant chaque formule on écrit son importance, c'est-à-dire le carré du coefficient qui lui correspond dans le développement de la fonction d'onde. Si on écrit par exemple,

$$\psi = a\psi_A + b\psi_B + \ldots\ldots$$

on montre que l'importance de la formule A est donnée par a^2. Dans ces conditions on peut calculer ces poids par la mécanique ondulatoire; 39,5 % pour les premières formules, 7 % pour les autres. Nous établissons alors le raisonnement suivant :

Imaginons une double liaison s'effectuant entre les sommets l et m; soit S_i le poids de cette liaison, nous appellerons *indice de liaison* I_{lm} la quantité ΣS_i c'est-à-dire la somme des poids de toutes les formules qui possèdent une double liaison déterminée entre les carbones l et m. Qu'est-ce que représente cette grandeur? *Elle donne une idée de l'intensité de couplage électronique entre les carbones* l *et* m. De la même façon on peut appeler *indice de valence libre* la quantité J_l qui sera la somme de tous les poids S_j des formules qui possèdent une liaison lointaine aboutissant en un

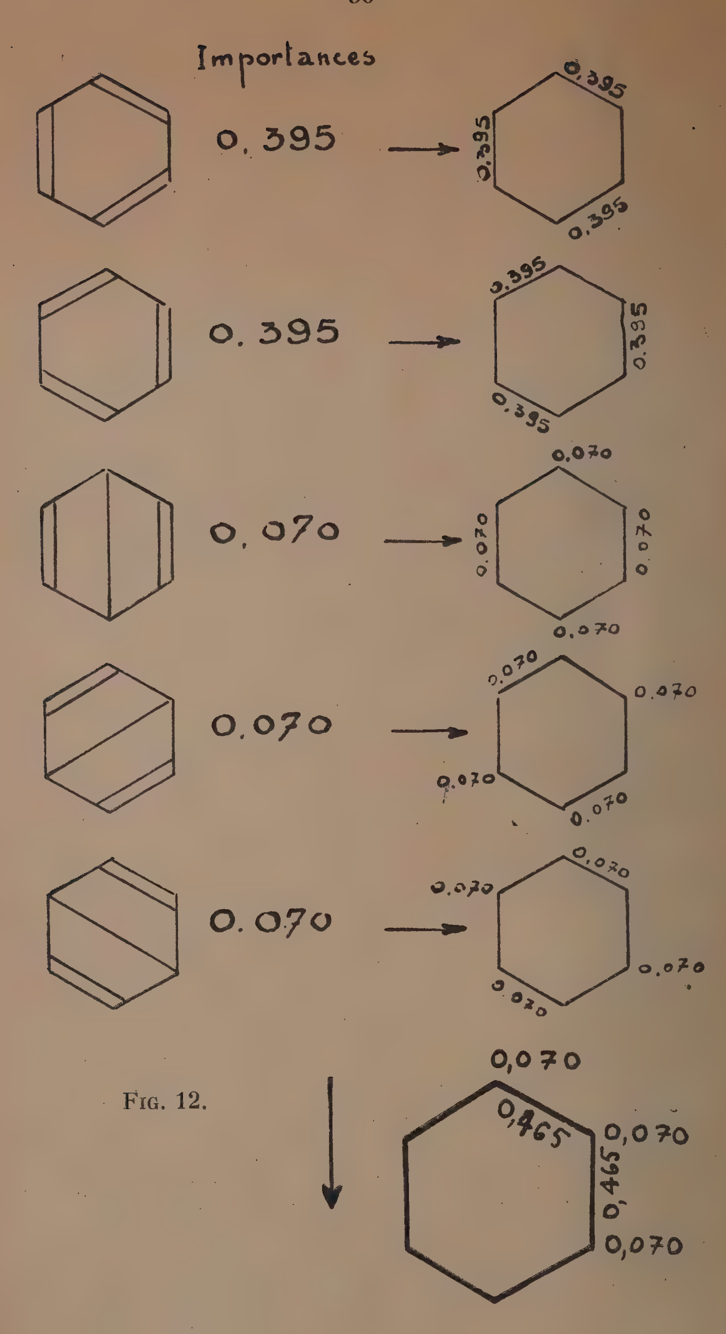

Importances
0, 395
0, 395
0, 070
0.070
0.070
0,070
0,465
0,070
0,465
0,070

FIG. 12.

sommet donné l. Portons sur un diagramme les différents nombres obtenus; nous avons alors, pour les sommets, l'indice de valence libre; sur les côtés, nous portons l'indice de liaison. Pour le benzène, on obtient ainsi le diagramme (*fig.* 12) possédant les valeurs 0,463 et 0,07 en très bon accord avec l'idée que le benzène doit être une molécule entièrement symétrique. Le même travail peut être fait pour n'importe quelle molécule (*fig.* 13) :

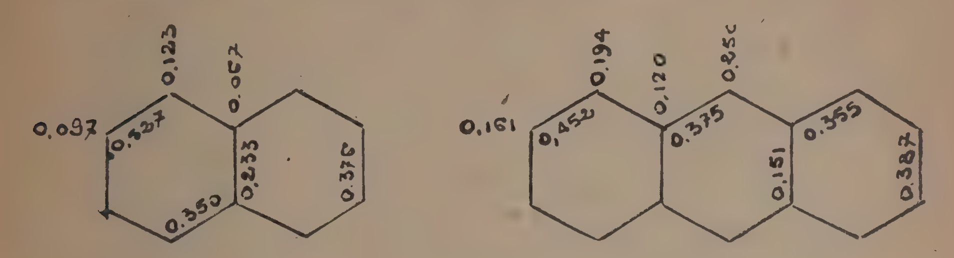


Fig. 13.

Il faut savoir calculer les poids ou plutôt réussir à calculer les poids, par conséquent vouloir passer un temps suffisant pour se livrer à ces calculs de mécanique ondulatoire.

Que peut-on faire lorsqu'on est en possession de tels diagrammes? Eh bien! on est conduit à généraliser la notion introduite par Pauling de caractère de double liaison. Sans insister plus longuement, je dis tout de suite que la grandeur qui s'introduit le plus naturellement pour généraliser le caractère de liaison est la quantité :

$$Y = I_{\cdot l.m} + a \frac{J_l + J_m}{2}.$$

Pour avoir un accord numérique dans le cas du benzène il faut retrouver le caractère 1/2 puisque les liaisons se partagent en deux morceaux. Pour retrouver cela, on est conduit à prendre $a = 1/2$. A partir de cette formule et des diagrammes moléculaires, on peut alors calculer les

valeurs des caractères de liaison. Dans le cas du naphtalène pour les liaisons $\alpha\beta$; 0.0 ; et $\beta\beta$ on obtient respectivement 582, 266, 424, etc. A partir de ces grandeurs et des courbes précitées on peut calculer les distances interatomiques et la chaleur de formation de chaque liaison.

Le tableau suivant traite le cas du naphtalène.

Liaisons :	I_{lm}	J_l	J_m	Y_{lm}	d_{lm}	E_{lm}	Nombre de liaisons.	Energie totale.
$\alpha\beta$	527	123	97	582	1,37	30,5	4	122
α0	350	123	67	397	1,40	23	4	92
00	233	67	67	266	1,44	17	1	17
$\beta\beta$	376	97	97	424	1,40	24,5	2	49

Energie totale de liaison des électrons Π = 280

On obtient ainsi la valeur 1,37 pour la distance $\alpha\beta$ et 1,40 pour la distance $\beta\beta$. En théorie de Pauling, il y avait une oscillation entre 1,35 et 1,43 : ici nous avons réduit celle-ci à un écart de 1,37 à 1,40 et ceci est en très bon accord avec l'expérience. On peut calculer aussi la chaleur de formation par petits morceaux. On peut faire la somme et ainsi évaluer l'énergie de résonance. Voici des valeurs observées : 39 pour le benzène, 73 pour le naphtalène au lieu de 75 (valeur expérimentale), 104,2 pour l'anthracène au lieu de 105.

Par conséquent, la méthode continue de donner un accord avec l'expérience extrêmement bon et il semble qu'on puisse avoir confiance en sa technique. Après avoir ainsi vérifié que les diagrammes que nous obtenons sont en accord avec les rayons X et la diffraction électronique, en accord aussi avec les déterminations de chaleur de formation, il commence à être possible d'essayer de faire de la chimie avec les diagrammes considérés.

VI. — *Les diagrammes moléculaires : Applications chimiques.* — Pour faire cette chimie, voici comment on

peut s'y prendre; on peut remarquer que l'indice de valence libre représente en quelque sorte les résidus valentiels de Thiele, mais d'une façon quantitative. De même que Thiele expliquait certaines additions en supposant qu'il existait en un point des semi-valences non saturées, nous retrouvons dans le diagramme cette idée des semi-valences non saturées sous forme des fractions de valence. Nous retrouvons, par exemple, dans le cas du naphtalène, la fraction 0,123 (donc environ 1/8) de valence libre au sommet α; au contraire au sommet β, nous trouvons seulement : 0,098 (par conséquent 1/10) de valence libre. Cela montre que pour le naphtalène, la réactivité du sommet α doit être supérieure à celle du sommet β.

Pour l'anthracène on trouve que les sommets méso supportent une valence libre de 0,250 tandis que les sommets α et β ne portent que 0,194 et 0,121; on explique ainsi très bien la décroissance d'activité des sommets méso aux sommets β en passant par les sommets α.

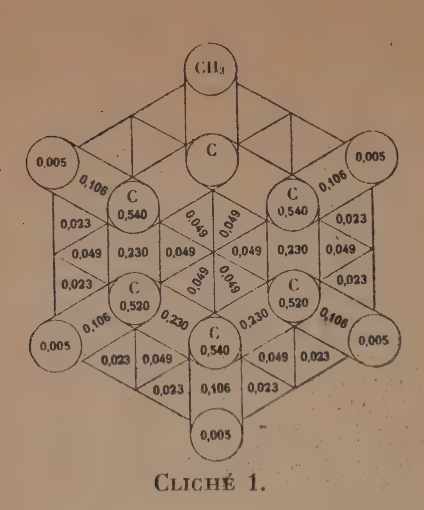
L'indice de liaison représente un peu ce qui caractérise chimiquement une double liaison; plus l'indice est grand et plus on a l'impression que la liaison doit se comporter comme une liaison double; c'est-à-dire être apte à additionner l'hydrogène moléculaire ou d'autres molécules. De cette façon on comprend que c'est sans doute en αβ que se feront les additions d'hydrogène moléculaire sur le naphtalène parce que l'indice de liaison est de 1,054, alors qu'il n'est que de 0,700 et 0,752 sur les autres liaisons.

Nous voulons maintenant analyser le détail de telles hydrogénations, mais avant de poursuivre, je veux vous faire passer quelques clichés.

Ces clichés, assez compliqués en apparence, représentent la répartition de la densité électronique dans le benzène évaluée à partir des diagrammes de tout à l'heure.

Je tiens, en effet, à vous signaler que les diagrammes ordinaires permettent l'évaluation de diagrammes plus complets

qui donnent d'une façon précise une idée de la répartition électronique dans toute la molécule.

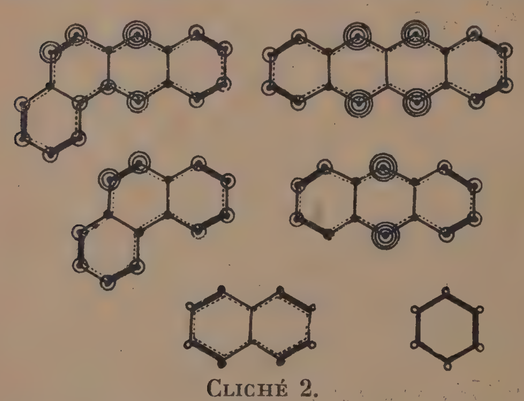


CLICHÉ 1.

Ceci est le diagramme des électrons mobiles du benzène et l'on a indiqué dans chaque petite zone, la probabilité de présence des électrons dans le cylindre qui s'appuie sur le tableau et qui a pour base la zone considérée. On voit que les électrons se sont assez accumulés au voisinage des noyaux et perpendiculairement à l'axe de liaison.

Un diagramme plus complet, qui tient compte à la fois des électrons π et σ, peut être envisagé et pourra être comparé avec les diagrammes de Robertson.

L'image suivante donne une idée de la valeur des indices de valence libre et des indices de liaison. Plus un symbole est noir le long d'une liaison plus l'indice de liaison est grand; et plus un sommet est entouré de cercles plus le sommet a un grand indice de valence libre. Vous voyez alors la prédominence des sommets α sur les sommets β. Vous voyez avec quels détails on arrive à faire des évaluations de ce genre et comment on peut distinguer très bien



CLICHÉ 2.

deux sommets dans une molécule qui n'est déjà plus très simple (cliché 2).

La figure suivante donne quelques exemples de ces diagrammes calculés pour d'autres molécules (cliché 3).

Cliché 3.

Nous allons passer à l'étude de l'hydrogénation du naphtalène. Voici un tableau qui donne une idée de ce qui peut se passer au cours de l'hydrogénation du naphtalène sur catalyseur (cliché 4).

Cliché 4.

J'insiste sur le fait que ces études ne sont pas encore poussées d'une façon suffisamment complète pour que le mécanisme entier de ces réactions très compliquées soit entièrement mis à nu. Cela donne simplement une idée de ce qui sans doute, doit se passer mais cela n'a évidemment aucune prétention de vérité scientifique; cela explique assez bien les phénomènes.

Voici l'hydrogénation du benzène : dans le benzène il y a une symétrie totale; la première molécule d'hydrogène se fixera sur une liaison quelconque et on obtiendra le dihydrobenzène. On voit apparaître des liaisons dans lesquelles l'indice de liaison est plus grand et plus près d'une double liaison donc plus hydrogénable; le corps intermédiaire ne pourra donc pas être isolé parce que si l'on est dans des conditions apte à l'hydrogénation de liaisons comme celles du benzène, on sera à fortiori apte à hydrogéner une liaison comme celles du dihydrobenzène.

Même chose pour l'hydrogénation dans le cas du naphtalène; le premier corps qui se forme est un dihydronaphtalène non isolable car il porte une liaison plus réactive que la liaison normale; elle doit être tout de suite hydrogénée et l'on obtient la trétaline. Les liaisons y sont moins hydrogénables que celles du naphtalène et on doit donc pouvoir s'arrêter : le corps est isolable.

Si nous continuons l'hydrogénation par analogie à ce qui se passe pour le benzène, l'hydrogénation continuera et conduira à la décaline.

S'il s'agit d'atomes H au lieu de molécules H_2; ce qui va intervenir ce ne sont plus les indices de liaisons mais les indices de valences libres parce qu'un atome se fixe en un sommet; les deux points privilégiés sont les points α; donc on doit obtenir le 1 — 4 dihydronaphtalène. Il porte bien une liaison qui est plus hydrogénable que celles du naphtalène, mais on admet généralement que les atomes n'hydrogènent pas les liaisons (cliché 5).

CLICHÉ 5.

Donc, comme on n'obtient pas de sommet plus hydrogénables que les sommets du naphtalène, on peut s'arrêter

et l'on obtient dans ce cas le 1 — 4 dihydronaphtalène. On peut montrer par le calcul que l'énergie de résonance du 1 — 4 dihydronaphtalène est plus faible que celle de son isomère le 1 — 2 dihydronaphtalène.

Si donc on s'amuse à chauffer le 1 — 4 dihydronaphtalène, il doit évoluer vers le 1 — 2. C'est ce que l'expérience confirme.

Je voudrais terminer le chapitre de l'étude des propriétés chimiques des molécules par une dernière remarque qui est la suivante. Considérons le triphénylétylène (*fig.* 14).

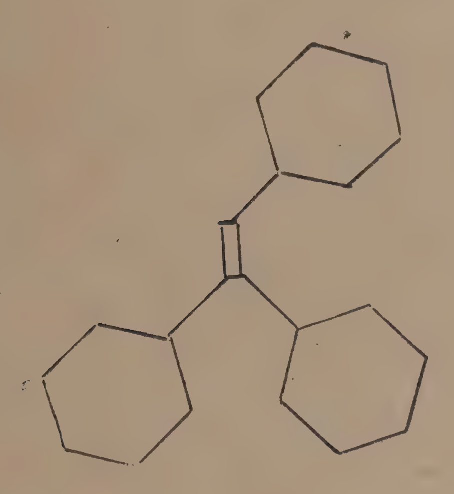


Fig. 14.

Jusqu'à présent, on a, je crois, acétylé les 3 phényls à la fois. Pour les besoins techniques, on nous demandait s'il était possible d'en hydrogéner soit un soit deux seulement à la fois. Le calcul montrant que l'un des 3 phényls est plus réactif que les deux autres, nous l'avons signalé aux expérimentateurs qui ont effectivement pu acétyler ce phényl tout seul en observant qu'il n'y avait pas formation d'isomères et que c'était bien ce phényl-ci, qui était acétylable.

VII. — *Les diagrammes moléculaires : Applications physiologiques.* — Je voudrais terminer cet exposé par une remarque sur des tentatives qui ont été faites dans le domaine de l'étude des propriétés physiologiques des molécules à l'aide de la mécanique ondulatoire.

L'exemple que j'ai choisi est celui des carbures cancérigènes. Le problème peut évidemment paraître assez curieux et il semble hardi de vouloir, dans l'état actuel de nos connaissances, traiter la physiologie des molécules par une méthode aussi abstraite que la mécanique ondulatoire et faire ainsi une liaison entre le domaine de la vie et le domaine des mathématiques. Cependant des tentatives ont été faites; il est encore trop tôt pour pouvoir juger leur valeur, mais je voudrais insister et attirer l'attention sur ce point parce que on sent intuitivement qu'il y a là une voie très importante, un vaste domaine pour la chimie théorique qui semble s'ouvrir et qui est très riche de promesses.

On sait que le cancer est une maladie qui, de l'avis de tous les biologistes cancérologues, résulte du fait que pour des raisons encore assez mal connues une cellule acquiert à un moment donné de sa vie la propriété de se développer, de se reproduire avec une vitesse qui dépasse la vitesse normalement justiciable de l'organe dans lequel elle se trouve. Un foie normal c'est un organe qui pèse un certain nombre de grammes; au cours de la vie d'un individu des cellules de ce foie vont mourir; mais le développement cellulaire est réglé : chaque fois qu'une cellule meurt une autre apparaît avec des fluctuations qui font que grossièrement le développement cellulaire est sensiblement en régime permanent.

Le cancer c'est simplement un désaccord, un arrêt du fonctionnement de ce système de régularisation dans la vie cellulaire. A un moment donné de sa vie une cellule acquiert la propriété de se développer trop vite et, ce qui est plus grave, de transmettre à sa descendance cette propriété.

De cette cellule naissent deux cellules qui possèdent la même propriété et, par conséquent, on voit que cet effet va devenir très important et la tumeur naît de ce développement anarchique d'un tissu cellulaire anormal.

Quelle est la cause de ce phénomène? On l'ignore. On a fait des hypothèses; le plus souvent on admet qu'il y a dans une cellule un gène qui régularise le développement des mitoses. On peut admettre le plus simplement que ce gène a été annihilé à un moment donné de la vie d'une cellule et (comme vous savez que les gènes se reproduisent par synthèse autocatalysée) dans la descendance on retrouvera l'absence de ce gène, par conséquent le même pouvoir anarchique.

Cette simple hypothèse suffit à expliquer très bien dans l'ensemble le caractère du cancer, elle n'est pas prouvée scientifiquement. D'une façon générale on ne connaît pas d'autres caractères qui différencient une cellule cancéreuse d'une autre cellule que cette propriété.

De tous les essais qui ont été faits dans le but d'établir une différence précise dans la composition chimique, dans la nature des acides aminés par exemple, rien ne semble décisif de l'avis des biologistes compétents. D'un autre côté, on sait que l'on peut produire le cancer par des multitudes de moyens : par les rayons X, par les ultraviolets, par d'autres particules ionisantes telles que les neutrons; on peut aussi produire le cancer par des badigeonnages à l'aide de produits chimiques; quoi qu'il en soit on remarque un certain parallélisme entre tous ces modes d'action, une action destructrice.

On pourrait très bien continuer de soutenir cette hypothèse; les rayons X, les corps chimiques peuvent très bien intervenir pour détruire ou pour transformer un gène. Autre remarque : si dans une cuve électrolytique, entre plaques de condensateur, on introduit des protéines dans une solution, on obtient généralement une résistivité très grande et si on introduit dans les protéines un carbure cancérigène, on s'aperçoit que le courant passe; il y a donc

là un fait physique assez intéressant. Ce sont des travaux assez récents qui établissent un parallélisme entre le pouvoir cancérigène et le pouvoir pour une substance d'exciter les électrons des molécules protéiques, c'est-à-dire de les faire passer d'un niveau donné à un autre niveau sous l'influence des chocs ou de la lumière — des chocs thermiques ou des chocs de réactions.

Toutes ces idées, qui ne sont pas édifiées d'une façon définitive, ont inspiré à Otto Schmidt, un savant allemand, une hypothèse assez hardie qui consiste à dire que la propriété cancérigène d'une molécule doit être reliée à l'existence dans celle-ci d'une densité électronique particulièrement élevée.

Ceci est assez vague, je le reconnais. D'un autre côté le suédois Svartholm, en 1941, a émis l'hypothèse que les propriétés cancérigènes pourraient être associées à un certain pouvoir d'addition des molécules sur les protéines.

Voici deux idées dont il est intéressant de faire la synthèse et on peut se proposer de voir si, en posant par hypothèse la condition qu'un corps pour être cancérigène doit posséder des propriétés additives et une zone riche en électrons, il n'est pas possible de trouver un accord entre le pouvoir cancérigène expérimental et la détermination par le calcul des grandeurs précitées : pouvoir additif que l'on peut déduire des diagrammes moléculaires et densité électronique que l'on peut déduire aussi de ces mêmes diagrammes. Otto Schmidt, en 1941, avant l'existence des diagrammes considérés, a essayé de faire des évaluations à partir de la mécanique ondulatoire.

Ses méthodes de calcul insuffisamment précises n'ont pas permis une étude assez serrée.

A Paris, la méthode des diagrammes moléculaires a été appliquée à un tel problème et, là encore, elle a donné des résultats qui ne sont pas décourageants comme le montre le tableau suivant :

TABLEAU I

Substance	Col. 1	Col. 2
5-9-10 méthyle 1-2 benzanthracène	50	54
9-10 - - -	50	43
5 - 6 - - -	27	29
10 - - -	23	27
5 - - -	23	16
7 - - -	0	14
8 - - -	0	11
0 - - -	0	0

Dans la première colonne figure un index expérimental déterminé par Rudali. La méthode consiste à badigeonner des souris avec le produit considéré; à voir au bout de combien de temps cela donne des tumeurs et à faire un petit calcul qui donne une idée un peu empirique de l'intensité de la cancérisation.

Voici dans la colonne 2 l'excès de charge électrique apporté sous l'influence des substituants en millièmes d'électron. On obtient des nombres qui ressemblent vaguement aux index expérimentaux et ceci est assez amusant.

Je ne sais pas ce que valent toutes ces recherches; on ne peut pas avoir beaucoup de confiance en elles puisque les bases sont extrêmement hypothétiques; ces nombres sont corrects, mais ça ne veut rien dire de plus. Est-ce qu'il s'agit là d'une coïncidence de nombres masquant une inexactitude totale de la relation qui semble apparaître? Je ne le sais pas : il serait regrettable de donner un avis, mais en tout cas la chose en soi est assez intéressante et surtout elle semble montrer que, dans un avenir proche, il sera possible d'aborder des problèmes biologiques à partir des méthodes de la mécanique ondulatoire. Cela semble quasi évident parce que l'étude des propriétés biologiques des molécules n'est qu'un cas particulier de

l'étude de leurs propriétés chimiques, cas particulièrement complexe il est vrai.

Tout cela est de nature d'une part à encourager les chimistes théoriciens à poursuivre l'étude des molécules et à affiner leur technique, et d'autre part à donner quelques espoirs aux biologistes qui se perdent dans l'amoncellement des faits (1).

---

1. L'auteur se tient à la disposition des personnes qui désireraient une documentation plus détaillée sur un des sujets abordés dans cette conférence. M. Daudel, 5, avenue de l'Observatoire, Paris.

Typ Privat Toulouse. — 177-6-47


3 0112 105385634